ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chim. organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire
FUCHS, ingénieur en chef des mines; **DE FORCRAND**, professeur à la Faculté des sciences de Montpellier
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide-naturaliste au Muséum
MEUNIER (J.), docteur ès sciences, chef de trav. chim. à l'École Centrale; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINAY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide-naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École Centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École Centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME VII — CHIMIE ORGANIQUE

5e FASCICULE

Acides organiques

2e *section.* — ACIDES ORGANIQUES A FONCTION SIMPLE

Par M. Edme BOURGOIN

Professeur à l'École supérieure de pharmacie,
Professeur-agrégé à la Faculté de médecine de Paris, etc.

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1890

ACIDES ORGANIQUES

PAR

M. Edme BOURGOIN
Professeur à l'École supérieure de pharmacie,
Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris.

ACIDES A FONCTION SIMPLE

CHAPITRE PREMIER

DEUXIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

(ACIDES NON SATURÉS)

Les acides gras, décrits précédemment, constituent la première famille des acides à fonction simple. Vient-on à leur enlever une molécule d'hydrogène, ils se transforment en *acides non saturés*, ayant pour formule générale $C^{2n}H^{2n-2}O^4$. Réciproquement, ces acides incomplets, qui ont parfois des isomères, sont susceptibles de fixer l'hydrogène naissant pour reproduire leurs générateurs. Ils prennent naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on oxyde régulièrement les alcools non saturés $C^{2n}H^{2n}O^2$; ils se comportent comme les alcools saturés, c'est-à-dire se transforment en acides par fixation d'oxygène et élimination des éléments de l'eau. C'est ainsi que l'alcool allylique peut engendrer de l'acide acrylique :

$$C^6H^6O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^6H^4O^4,$$

au même titre que l'alcool éthylique engendre l'acide acétique :

$$C^4H^6O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^4H^4O^4.$$

On peut aussi prendre pour point de départ les éthers cyanhydriques de ces alcools et les saponifier par les alcalis :

$$C^8H^5Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^6O^4$$

2° En oxydant les aldéhydes des alcools incomplets. Tel est le cas de

l'acroléine traitée par l'oxyde d'argent, ce qui fournit de l'acrylate d'argent, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré (Redtenbacher) :

$$C^6H^4O^2 + O^2 = C^6H^4O^4;$$

3° En décomposant par les alcalis ou par l'oxyde d'argent, les produits de substitution halogénés de certains acides gras, notamment des isomères β. C'est ainsi que l'acide β-iodopropionique fournit de l'acide acrylique :

$$C^6H^5IO^4 + 2KHO^2 = IK + 2H^2O^2 + C^6H^3KO^4,$$

décomposition qui commence déjà à s'effectuer à l'ébullition, en présence d'une grande quantité d'eau :

$$C^6H^5IO^4 + nH^2O^2 = HI + C^6H^4O^4 + nH^2O^2.$$

Certains acides trichlorés, comme les acides butyriques trichlorés $C^8H^5Cl^3O^4$, perdent en partie leur chlore sous l'influence de l'hydrogène naissant, et se transforment en acide $C^8H^5ClO^4$, que les alcalis ramènent à l'état d'acides incomplets :

$$C^8H^5ClO^4 + 2KHO^2 = KCl + 2H^2O^2 + C^8H^5KO^4.$$

4° Une autre méthode générale consiste à déshydrater par distillation les oxacides-β. Dans ces conditions, l'acide hydracrylique, $C^6H^6O^6$, donne de l'acide acrylique (Beilstein) :

$$C^6H^6O^6 = H^2O^2 + C^6H^4O^4;$$

l'acide β-oxybutyrique fournit un acide crotonique :

$$C^8H^8O^6 = H^2O^2 + C^8H^6O^4.$$

Semblablement, les éthers des hydro-acides tertiaires $C^{2n}H^{2n}O^6$ sont transformés par le protochlorure de phosphore en éthers des acides $C^{2n}H^{2n-2}O^4$:

$$C^4H^4(C^8H^8O^6) = H^2O^2 + C^4H^4(C^8H^6O^4).$$

5° Les acides non saturés $C^{2n}H^{2n-4}O^4$ peuvent fixer directement de l'hydrogène, sous l'influence de l'amalgame de sodium, par exemple, et se transformer en acides $C^{2n}H^{2n-2}O^4$; ils absorbent également le brome pour donner des produits de susbtitution dérivant de ces derniers :

$$C^{2n}H^{2n-4}O^4 + Br^2 = C^{2n}H^{2n-4}Br^2O^4.$$

6° Enfin, les acides non saturés $C^{2n}H^{2n-2}O^4$ prennent parfois naissance dans des réactions particulières qui ne présentent plus la généralité des précédentes.

Exemple :

Certains aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^2$, chauffés à 180 degrés avec de l'acétate de sodium et de l'acide acétique, fournissent des acides non saturés :

$$C^{10}H^{10}O^2 + C^4H^3NaO^4 = H^2O^2 + C^{14}H^{11}NaO^4.$$

Dans ce cas spécial, l'acétate de sodium se combine avec l'aldéhyde, en perdant une molécule d'eau :

$$C^6H^6O^2 + C^6H^4O^8 = H^2O^2 + C^{12}H^8O^8.$$
$$C^{12}H^8O^8 - C^2O^4 = C^{10}H^8O^4.$$

De même, l'acide éthylenmalonique, chauffé à 210 degrés, perd une molécule d'acide carbonique et se change en acide éthylenacétique :

$$C^{10}H^6O^8 = C^2O^4 + C^8H^6O^4.$$

Traités par le perchlorure de phosphore, les éthers de l'acide acéto-acétique et de ses homologues engendrent les chlorures des acides chlorés non saturés; l'eau décompose ensuite ces chlorures en acide chlorhydrique et en acides $C^{2n}H^{2n-3}ClO^4$:

$$C^4H^4(C^8H^6O^6) + 2\,PhCl^5 = 2\,PhCl^3O^2 + C^4H^5Cl + HCl + C^8H^4Cl^2O^2.$$
$$C^8H^4Cl^2O^2 + H^2O^2 = HCl + C^8H^5ClO^4.$$

Attaqué par une lessive de potasse, l'éther allylacétacétique se change en acide allylacétique :

$$C^4H^4(C^{14}H^{10}O^6) + 2\,KHO^2 = C^4H^3KO^4 + C^4H^6O^2 + C^{10}H^7KO^4.$$

Bouillis avec les alcalis, les deux acides bromopyrotartriques fournissent de l'acide métacrylique :

$$C^{10}H^7BrO^8 = HBr + C^2O^4 + C^8H^6O^4.$$

Enfin, quelques acides non saturés, à équivalents élevés, se trouvent dans la nature en combinaisons avec des alcools polyatomiques. C'est ainsi que l'acide oléique, combiné à la glycérine, constitue le principe le plus important des corps gras liquides, l'oléine; celle-ci donne, par saponification, l'acide oléique.

Les acides incomplets ressemblent beaucoup aux acides gras, dont ils dérivent par déshydrogénation. Les plus simples sont volatils sans décomposition, solubles en toutes proportions dans l'eau. A mesure que l'équivalent s'élève, la solubilité diminue et les termes les plus élevés sont complètement insolubles dans l'eau, tout en étant plus ou moins solubles dans l'alcool et dans l'éther, à la manière des acides gras proprement dits; mais ils se distinguent de ces derniers par une notable solubilité de leurs sels plombiques dans l'éther.

Leur caractéristique, c'est de fixer une molécule d'hydrogène, de chlore, de brome, d'hydracide, etc. Tandis que l'hydrogène, dégagé de l'amalgame de sodium, n'est pas toujours absorbé directement, les haloïdes sont fixés avec la plus grande facilité; il en est de même avec les hydracides, après un contact plus ou moins prolongé. A chaud, l'acide iodhydrique en excès détermine souvent la fixation de l'hydrogène avec production d'un acide gras. Tel est le cas de l'acide oléique qui, chauffé à 230 degrés avec de l'acide iodhydrique, se transforme en acide stéarique :

$$C^{36}H^{34}O^4 + HI = C^{36}H^{35}IO^4.$$
$$C^{36}H^{35}IO^4 + HI = C^{36}H^{36}O^4 + I^2.$$

Les agents oxydants, notamment l'acide azotique, attaquent facilement les acides les plus carbonés pour fournir des acides gras inférieurs et des acides bibasiques répondant à la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^8$. Avec l'acide oléique, par exemple, il y a dégagement de vapeurs rutilantes, et il passe, à la distillation, des acides acétique, propionique, butyrique, valérianique, etc., tandis qu'il reste, comme résidu, un mélange d'acides subérique, pimélique, adipique, etc. Avec la potasse en fusion, on observe également la production d'acides gras à équivalents moins élevés.

L'oxydation des acides incomplets a été étudiée par Fittig, en vue d'élucider la constitution des acides non saturés. La méthode consiste à saturer l'acide par le carbonate de potassium. Dans la solution très étendue (80 à 100 parties d'eau pour 1 partie d'acide), refroidie à zéro, on ajoute peu à peu du permanganate de potassium à 2 pour 100, molécule pour molécule. C'est la méthode employée par Riegel pour oxyder l'acide hydropipérique. Voici les conclusions de Fittig :

1° Les acides α-β donnent des dioxy-acides inaltérables, à l'ébullition, par l'acide chlorhydrique étendu. C'est ainsi que l'acide cinnamique, $C^{18}H^8O^4$, engendre de l'acide phénylglycérique, accompagné d'un peu d'aldéhyde benzoïque et d'acide oxalique; que l'acide éthylcrotonique, $C^{12}H^{10}O^4$, donne un acide mixte $C^{12}H^{12}O^8$, isomérique avec l'acide hexérique, obtenu accessoirement par How dans la décomposition du dibromure de l'acide éthylcrotonique.

2° Les acides β-γ donnent des dioxy-acides, que l'acide chlorhydrique étendu transforme en *oxylactones* neutres, qu'on sépare aisément en épuisant le liquide alcalin au moyen de l'éther. Par exemple, l'acide isophénylcrotonique engendre un phényloxybutyrolactone qui fond à 76-77 degrés, et qui se transforme, par fixation d'eau, en acide phényldioxybutyrique, lequel fond à 118 degrés en perdant de l'eau et en reproduisant son générateur. L'acide iso-octylénique, $C^{16}H^{14}O^4$, qui se forme dans la distillation de l'acide isobutylparaconique, se change en oxylactone liquide.

3° Les acides γ-δ, comme les acides cinnaménylpropionique et hydrosorbique, engendrent également des oxylactones neutres.

Il y a là une méthode générale d'oxydation ménagée qui s'applique sans doute aux acides crotonique, angélique, tiglique, coumarique, coumarinique, etc.

En raison de leur caractère incomplet, les acides non saturés sont susceptibles d'éprouver des transformations isomériques, soit directement sous l'influence de la chaleur, soit par l'action de certains agents spéciaux, comme les vapeurs nitreuses. Ainsi, l'acide β-crotonique, par une ébullition prolongée dans l'eau, se change en acide α-crotonique; l'acide angélique, dans les mêmes conditions, en acide tiglinique; l'acide oléique, au contact de traces d'acide hypoazotique, se convertit en acide élaïdique. L'acide sulfurique étendu détermine aussi, à chaud, des transformations moléculaires analogues.

Voici la liste des acides de la deuxième famille actuellement connus :

Acide acrylique (3 formes isomériques)	$C^6H^4O^4$.
— crotonique (2 isomères)	$C^8H^6O^4$.
— angélique (6 isomères)	$C^{10}H^8O^4$.
— pyrotérébique (10 isomères)	$C^{12}H^{10}O^4$.
— tétracrylique (3 isomères)	$C^{14}H^{12}O^4$.
— subéronique (1 isomère)	$C^{16}H^{14}O^4$.
— nonylénique (2 isomères)	$C^{18}H^{16}O^4$.
— campholique (4 isomères)	$C^{20}H^{18}O^4$.
— undécylénique (1 isomère)	$C^{22}H^{20}O^4$.
— aménylamylacétique	$C^{24}H^{22}O^4$.
. . . .	. . . .
— amylhexylacrylique	$C^{28}H^{26}O^4$.
— cimicinique	$C^{30}H^{28}O^4$.
— hypogéique (1 isomère)	$C^{32}H^{30}O^4$.
. . . .	. . . .
— oléique (2 isomères)	$C^{36}H^{34}O^4$.
— hypérodique	$C^{38}H^{36}O^4$.
. . . .	. . . .
— érucique	$C^{44}H^{32}O^4$.

I

ACIDE ACRYLIQUE.

Équiv... $C^6H^4O^4$.
Atom.... $C^3H^4O^2 = CH^2 : CH.CO^2H$.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide acrylique a été obtenu pour la première fois par Redtenbacher, vers 1843, en oxydant l'acroléine par l'oxyde d'argent :

$$C^6H^4O^2 + O^2 = C^6H^4O^4.$$

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° En oxydant l'alcool allylique au moyen de l'acide chromique ou en présence de la mousse de platine :

$$C^6H^6O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^6H^4O^4;$$

2° Dans la déshydratation de l'acide hydracrylique, ou de ses sels, sous l'influence de la chaleur (Beilstein) :

$$C^6H^6O^6 - H^2O^2 = C^6H^4O^4;$$

3° En attaquant l'acide β-iodopropionique par une solution alcoolique de potasse (Erlenmeyer) :

$$C^6H^5IO^4 + KHO^2 = KI + H^2O^2 + C^6H^4O^4.$$

On arrive au même résultat en distillant cet acide avec de l'oxyde de plomb (Wislicenus); ou encore en le traitant par un lait de chaux, d'où résulte un sel double de calcium :

$$C^6H^3CaO^4 + C^6H^5CaO^6,$$

qu'on décompose par l'acide oxalique, ce qui fournit un mélange d'acide acrylique et éthylène-lactique (Heintz) ;

4° En traitant le bromure d'acétone par l'oxyde d'argent (Linnemann) :

$$C^6H^6O^2Br^2 + 2AgO = 2AgBr + H^2O^2 + C^6H^4O^4;$$

5° Lorsqu'on chauffe à 180 degrés, pendant quarante-huit heures, l'allylène dichloré avec de l'eau :

$$C^6H^2Cl^2 + 2H^2O^2 = 2HCl + C^6H^4O^4;$$

6° Lorsqu'on traite l'acide α-β-dibromopropionique, dérivé du dibromure de l'alcool allylique ou de l'acide glycérique, par deux ou trois fois la quantité théorique de zinc et d'acide sulfurique, à une température de 50-60 degrés :

$$C^6H^4Br^2O^4 + H^2 = 2HCl + C^6H^4O^4.$$

L'acide acrylique ne s'hydrogène que très lentement dans ces conditions; on distille avec de l'eau, et le produit distillé fournit, avec la céruse, de l'acrylate de plomb (Caspary et Tollens).

7° Enfin, Claus a vu l'acide acrylique prendre naissance à côté d'autres produits, dans la distillation du lactate de chaux, et Butlerow l'a observé dans la réaction de l'iodoforme sur l'alcoolat de sodium.

Pour préparer l'acide acrylique, Claus conseille d'ajouter à de l'acroléine, étendue de trois fois son volume d'eau, de l'oxyde d'argent récemment précipité et mis en suspension dans de l'eau; après avoir conservé le mélange pendant quarante-huit heures à l'abri de la lumière, on porte à l'ébullition et on ajoute assez de carbonate de sodium pour rendre la liqueur légèrement alcaline; on évapore à siccité le liquide filtré, on ajoute de l'acide sulfurique étendu et on filtre : l'acide acrylique passe à la distillation, tandis qu'il reste sur le filtre de l'acide hexacrylique.

Wislicenus soumet à la distillation un mélange intime de quantités équivalentes d'acide β-iodopropionique et d'oxyde de plomb; après deux ou trois distillations sur un peu d'oxyde de plomb, pour enlever complètement l'acide iodé, on obtient de l'acide acrylique, qui ne renferme plus qu'une petite quantité d'eau.

Mélikow traite par le zinc et l'acide sulfurique 1 partie d'acide α-β-bibromopropionique. On distille dans la vapeur d'eau et on sature par l'oxyde de plomb, ce qui fournit un acrylate plombique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

PROPRIÉTÉS.

L'acide acrylique est un liquide incolore, à odeur acétique, se prenant par le refroidissement en cristaux fusibles à 7-8 degrés (Linnemann), à 10 degrés (Tollens). Il bout à 140 degrés (Linnemann, Tollens). Il se dissout dans l'eau en toutes proportions.

L'amalgame de sodium le transforme en acide propionique; même résultat, à l'ébullition, en présence du zinc et de l'acide sulfurique étendu :

$$C^6H^4O^4 + H^2 = C^6H^6O^4.$$

Les oxydants énergiques le détruisent avec production d'acides acétique et formique :

$$C^6H^4O^4 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4.$$

Le même dédoublement s'opère sous l'influence des alcalis, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^6H^4O^4 + 2KHO^2 = C^2HKO^4 + C^4H^3KO^4 + H^2.$$

Chauffé à 100 degrés avec une lessive de soude, l'acrylate de sodium se change en un mélange équimoléculaire de lactate et d'hydracrylate de sodium. Fondu avec de la soude, d'après le même auteur, il fournit des résultats variables, suivant les conditions de l'expérience : si la soude est aqueuse, on obtient de l'acétate et du formiate de sodium; dans le cas contraire, on n'observe que la production du carbonate de sodium, tandis que la masse se charbonne; enfin, les acides chromique et azotique n'engendrent pas d'acide acétique (Linnemann) : il y a production d'acide formique, d'acide oxalique et d'un acide sirupeux, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Traité à chaud par l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide chloropropionique, fusible à 40 degrés (Linnemann) :

$$C^6H^4O^4 + HCl = C^6H^5ClO^4.$$

D'après Wislicenus, l'acrylate de sodium, chauffé avec de l'acide iodhydrique concentré, engendre de l'acide β-iodopropionique :

$$C^6H^4O^4 + HI = C^6H^5IO^4.$$

L'acide acrylique s'unit directement au brome, pour engendrer de l'acide α-β-dibromopropionique. Avec l'acide hypochloreux, on obtient les acides α et β-chlorolactiques :

$$C^6H^4O^4 + ClHO^2 = C^6H^5ClO^6.$$

ACRYLATES.

L'acide acrylique est monobasique; ses sels sont solubles dans l'eau, à l'exception de ceux d'argent et de plomb. A 100 degrés, ils commencent à s'altérer, car ils ne sont plus entièrement solubles dans l'eau.

Acrylate de sodium.

Équiv... $C^6H^3NaO^4$.
Atom... $C^3H^3NaO^2$.

Il s'obtient en traitant le carbonate sodique par l'acide libre. Il cristallise en aiguilles microscopiques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool faible; 100 parties d'alcool à 99 degrés n'en prennent que 0,75 (Zotter). D'après Claus,

c'est un sel anhydre, suivant Redtenbacher, il retient de l'eau de cristallisation. Il se décompose lorsqu'on le chauffe à une température de 250 degrés.

Le *sel potassique* est déliquescent (Claus).

Acrylate de calcium.

Équiv... $C^6H^3CaO^4$.
Atom... $C^3H^3CaO^2$.

Masse radiée, formée d'aiguilles anhydres, hygroscopiques; il se dissout en abondance à chaud dans l'alcool à 50 degrés, qui l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles très peu solubles dans l'alcool concentré.

Mêlé avec une dissolution de lactate de calcium, il forme un sel double hydraté, perdant son eau de cristallisation à 110 degrés et se décomposant vers 160 degrés.

L'*acrylate de strontium* cristallise en tablettes rhomboïdales, très solubles dans l'eau (Tollens).

Acrylate de baryum.

Équiv... $C^6H^3BaO^4$.
Atom... $C^3H^3BaO^2$.

Sel anhydre, dont la solution aqueuse se prend à l'évaporation en une masse gommeuse, qui cristallise à la longue. A 100 degrés, il se transforme en un sel basique, insoluble dans l'eau.

Acrylate de plomb.

Équiv... $C^6H^3PbO^4$.
Atom... $C^3H^3PbO^2$.

Il cristallise en aiguilles brillantes, caractéristiques, lorsqu'on laisse refroidir sa solution bouillante et concentrée; en évaporant sa solution aqueuse dans le vide, il se dépose en prismes plus volumineux. Il est soluble dans l'alcool; il fond vers 100 degrés, en se décomposant. A l'ébullition dans l'eau, il perd un peu d'acide et se transforme en un sel basique insoluble.

Acrylate d'argent.

Équiv... $C^6H^3AgO^4$.
Atom... $C^3H^3AgO^2$.

On peut l'obtenir par double décomposition ou en faisant réagir l'oxyde d'argent sur l'acroléine. Il cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, soyeuses. Il est assez stable, car on peut faire bouillir sa solution et l'évaporer sans le décomposer; toutefois, il s'altère lentement à la lumière (Linnemann).

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE ACRYLIQUE

Dérivés chlorés.

ACIDES MONOCHLORACRYLIQUES.

Équiv... $C^6H^3ClO^4$.
Atom... $C^3H^3ClO^2$.

1° *Acide* α [$CH^2.CCl.CO^2H$].

On l'obtient en traitant par la baryte ou par la potasse alcoolique l'acide α-β-dichloropropionique. A cet effet on chauffe, pendant quatre à cinq heures, 20 grammes d'acide chloré avec 24 grammes de potasse et 200 centimètres cubes d'alcool absolu (Otto et Beckurts); on sursature par un courant d'acide carbonique, on en évapore à siccité la solution filtrée et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool absolu. On ajoute au sel potassique de l'acide sulfurique et on enlève l'acide libre par l'éther. Ce procédé est préférable à celui qui consiste à prendre pour point de départ le dichloropropionate d'argent et à décomposer ce sel par la chaleur dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 64-65 degrés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, volatiles à la température ordinaire. A 100 degrés, l'acide chlorhydrique fumant le convertit en acide α-β-dichloropropionique. L'hydrogène naissant le transforme en acide propionique.

Le *sel potassique*, $C^6H^2ClKO^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau, perdant leur eau de cristallisation au-dessous de 100 degrés.

Le *sel sodique*, $C^6H^2ClNaO^4 + H^2O^2$, est en aiguilles longues, plates, très solubles, efflorescentes à l'air.

Le *sel de baryum*, $C^6H^2ClBaO^4 + H^2O^2$, est une poudre cristalline qu'on obtient en reprenant par l'alcool la gelée que laisse déposer une solution aqueuse. Il est moins soluble que les précédents.

Le *sel de calcium*, $C^6H^2ClCaO^4 + 7\,Aq$, se dépose en gelée par évaporation dans le vide d'une solution alcoolique faible. C'est une poudre blanche qui s'hydrate à l'air humide et se résout en un liquide, d'où l'alcool précipite une poudre cristalline retenant une molécule d'eau seulement.

Le *sel d'argent*, $C^6H^6ClAgO^4$, cristallise en lamelles solubles dans l'eau, donnant facilement de l'acide pyruvique, même à la température ordinaire :

$$C^6H^2ClAgO^4 + H^2O^2 = ClAg + C^6H^4O^6.$$

2° *Acide β-chloracrylique* [CHCl : CH.CO²H].

Il a été retiré par Wallach des eaux mères de l'acide dichloracrylique. Bandrowski l'a préparé synthétiquement en combinant directement l'acide propargylique avec l'acide chlorhydrique :

$$C^6H^2O^4 + HCl = C^6H^3ClO^4.$$

Suivant Penner, lorsqu'on dissout l'éther trichlorolactique dans un peu d'alcool et qu'on ajoute de temps en temps de l'acide chlorhydrique avec du zinc grenaillé, en maintenant toujours la liqueur chaude, il se fait de l'éther chloracrylique.

Distillé avec de la vapeur d'eau, ce composé éprouve une saponification partielle ; traité par l'eau de baryte, il donne un abondant précipité, et la solution filtrée, privée de baryte par l'acide carbonique, contient du chloracrylate de baryum.

L'acide β-chloracrylique est en lamelles fusibles à 84-85 degrés. Ses sels sont solubles dans l'eau, mais leur solution se décompose à l'évaporation avec la plus grande facilité, avec formation de chlorure métallique.

Le *sel d'argent*, $C^6H^2ClAgO^4$, cristallise en aiguilles (Wallach).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^6H^6ClO^4)$, bout à 143-145 degrés (W.), à 146 degrés (Pinner).

ACIDES DICHLORACRYLIQUES.

Équiv... $C^6H^2Cl^2O^4$.
Atom... $C^3H^2Cl^2O^2$.

1° *Acide* α-β [CHCl.CCl.CO²H].

Il se forme dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on traite à froid l'acide mucochlorique par une solution alcaline (Bennett et Hill) :

$$C^8H^2Cl^2O^6 + H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^6H^2Cl^2O^4;$$

2° En chauffant avec de l'eau, vers 130 degrés, le perchloropyrocolle octochloré (Ciamician et Silber) :

$$C^{20}Cl^6Az^2O^4.Cl^8 + 10H^2O^2 = 10HCl + 2AzH^3 + 4C^2O^4 + 2C^6H^2Cl^2O^4;$$

3° En chauffant à 125 degrés l'imide dichloromalonique avec de l'eau (C. et S.) :

$$C^8Cl^2O^4AzH + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^4Cl^2H^2O^4.$$

Il cristallise en petits prismes monocliniques, fusibles à 85-86 degrés, volatils à air libre. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, beaucoup moins dans le sulfure de carbone et la benzine. A l'ébullition, l'eau de baryte le décompose en acide carbonique et en chloracétylène, C^4HCl; on observe également dans cette réaction la production d'une petite quantité d'acide malonique :

$$C^6H^2Cl^2O^4 + 2H^2O^2 = 2HCl + C^6H^4O^8.$$

Le *sel de potassium*, $C^6HKCl^2O^4$, est très soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^6HCaCl^2O^4 + 3Aq$, est au contraire peu soluble.

Le *sel de baryum*, $C^6HBaCl^2O^4 + Aq$, cristallise en lamelles; 100 parties d'une solution aqueuse, saturée à 18 degrés, renferment 6,23 de sel anhydre.

Le *sel d'argent*, $C^6HAzCl^2O^4$, cristallise en aiguilles qui sont solubles dans l'eau bouillante.

2° *Acide* β-β [$CCl^2.CH.CO^2H$].

Il prend naissance, en même temps que l'acide β-chloracrylique, dans la réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique du chloralide (trichlorolactate de trichloréthylidène). On traite une solution alcoolique de ce corps par le métal et l'acide, en évitant l'échauffement de la liqueur; on évapore l'alcool, on sursature par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther; ce dernier abandonne à l'évaporation un résidu huileux, qui laisse bientôt déposer d'abondantes aiguilles ou des prismes brillants, tandis que les eaux mères retiennent de l'acide β-monochloracrylique. Il ne reste plus qu'à purifier les cristaux par cristallisation dans l'éther.

L'acide β-β-dichloracrylique cristallise en fines aiguilles ou en prismes appartenant au système clinorhombique, fusibles à 76-77 degrés, non distillables sans décomposition; il se sublime déjà à la température ordinaire en lamelles brillantes. Chauffé au-dessus de son point de fusion, vers 120 degrés, puis refroidi brusquement, il fond à 63-64 degrés; mais avec le temps, le point de fusion remonte à 76 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Il ne fixe pas le brome à froid, mais il s'y combine directement à chaud, ainsi que ses éthers; l'eau, même à 150-160 degrés, ne l'attaque pas sensiblement. A l'ébullition avec de l'eau de baryte, il se scinde en chloracétylène C^4HCl et acide carbonique, le tout accompagné d'un peu d'acide chloropropiolique, C^6HClO^4.

Le *sel de baryum*, $C^6HCl^2BaO^4 + 5Aq$, cristallise en houppes soyeuses, qui perdent une partie de leur eau de cristallisation à l'air.

Le *sel de calcium*, $C^6HCl^2CaO^4 + nAq$, est efflorescent.

Le *sel de potassium* cristallise en tables très réfringentes.

Le *sel de zinc*, $C^6HCl^2ZnO^4 + H^2O^2$, se présente sous forme de gros cristaux.

Le *sel d'argent* est en aiguilles blanches, stables, cristallisables dans l'alcool faible bouillant.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^6H^2Cl^2O^4)$, est un liquide à odeur forte, bouillant à 173-175 degrés. Chauffé à 125 degrés avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, il donne un résidu qui, saponifié par la chaux, fournit de l'acide malonique.

Le *chlorure*, $C^6HCl^2O^2.Cl$, bout au-dessus de 145 degrés et donne avec l'ammoniaque un acide qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles entrelacées, fusibles à 112-113 degrés.

Dérivés bromés.

ACIDES MONOBROMACRYLIQUES.

Équiv... $C^6H^3BrO^4$.
Atom... $C^3H^3BrO^2$.

1° *Acide* α [$CH^2.CBr.CO^2H$].

Il a été obtenu par Philippi en faisant bouillir l'acide α-α-dibromopropionique avec une solution alcoolique de potasse caustique :

$$C^6H^4Br^2O^4 = HBr + C^6H^3BrO^4.$$

Même réaction avec l'acide α-β-dibromopropionique (Wagner, Tollens).

Pour le préparer, on dissout 20 parties de potasse dans 200 parties d'alcool à 90 degrés, on ajoute 40 parties d'acide α-β, on fait bouillir et on filtre à chaud. Par le refroidissement il se dépose un sel potassique qu'on purifie par cristallisation dans l'eau ; on le traite par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther, qui s'empare de l'acide libre.

Il cristallise en grosses lamelles, fusibles à 69-70 degrés, se décomposant partiellement à la distillation, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Son odeur rappelle celle de l'acide propionique et il est assez caustique pour attaquer la peau. Exposé longtemps à la lumière, il brunit, se transforme en un liquide sirupeux, soluble dans l'eau et dans l'alcool, contenant de l'acide bromhydrique. Soumis à l'action de la chaleur, il fournit une masse gélatineuse, insoluble dans l'eau, paraissant avoir pour formule $(C^6H^4O^6)^x$.

L'acide bromhydrique fumant le transforme à 100 degrés en acide β-β-dibromopropionique (Wagner et Tollens).

Le *sel d'ammonium*, $C^6H^2Br(AzH^4)O^4$, cristallise en lamelles.

Le *sel sodique*, $C^6H^2BrNaO^4$, est en mamelons très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^6H^2BrCaO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en fines aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^6H^2BrBaO^4 + 2H^2O^2$, est en tablettes rhomboïdales, microscopiques, solubles dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^6H^2BrAgO^4$, cristallise en lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^6H^3BrO^4)$, bout à 155-158 degrés (Wagner et Tollens).

2° *Acide* β [CHBr : CH.CO²H].

Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, en solution alcoolique, le bromochloralide donne de l'acide β-bromacrylique, sans acide dibromé.

On obtient le même produit en abandonnant à elle-même, pendant vingt heures, une dissolution d'acide propargylique dans l'acide bromhydrique fumant (Stoltz) :

$$C^6H^2O^4 + HBr = C^6H^3BrO^4.$$

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 115-116 degrés, peu solubles dans le chloroforme.

Le *sel d'argent* cristallise dans l'alcool étendu en lamelles entrelacées (Wallach et Reincke).

ACIDE α-β-DIBROMACRYLIQUE.

Équiv... $C^6H^2Br^2O^4$.
Atom... $C^3H^2Br^2O^2$ = CHBr.CBr.CO²H.

Lorsqu'on traite l'acide mucobromique par la baryte bouillante, il y a formation d'acide malonique. En introduisant à froid l'acide dans une bouillie d'hydrate de baryum, il y a production de lamelles nacrées, constituant du dibromacrylate de baryum. Dans cette réaction, il se fait de l'acide formique par fixation d'une molécule d'eau :

$$C^8H^2Br^2O^6 + H^2O^2 = C^2H^2O^2 + C^6H^2Br^2O^4.$$

En perdant de l'acide bromhydrique, l'acide bromopropiolique se comporte de la même manière. Petri fait bouillir de l'acide tribromé avec de l'eau :

$$C^8H^3Br^3O^4 = C^2O^4 + HBr + C^6H^2Br^2O^4.$$

On le prépare en faisant bouillir l'acide propionique tribromé avec de la potasse alcoolique (deux molécules), ou en l'abandonnant au contact d'une molécule d'hydrate barytique (Hill). Enfin, Bandrowski ajoute simplement du brome à l'acide propargylique :

$$C^6H^2O^4 + Br^2 = C^6H^2Br^2O^4.$$

Hill admet l'existence de deux acides dibromacryliques fondant à 85-86 degrés, mais différant par leur solubilité, par leurs sels de baryum, et la quantité d'eau de cristallisation des sels de baryum et de calcium.

L'acide α-β-dibromacrylique cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 86 degrés, bouillant à 243-250 degrés, mais en se décomposant partiellement. 100 parties d'eau à 18 degrés en dissolvent 4,92. Il se dissout facilement dans

l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme; il est moins soluble dans la benzine et l'essence de pétrole. Il se volatilise lentement dans la vapeur d'eau.

Chauffé à 180 degrés avec de l'eau, il donne un peu d'éthylène bibromé :

$$C^6H^2Br^2O^4 = C^2O^4 + C^4H^2Br^2.$$

Porté à l'ébullition avec de l'eau de baryte en excès, il se scinde en acide carbonique, acétylène bromé et acide malonique :

$$C^6H^2Br^2O^4 = C^2O^4 + C^4HBr + HBr.$$
$$C^6H^2Br^2O^4 + 2H^2O^2 = 2HBr + C^6H^4O^8.$$

Le *sel de potassium*, $C^6HKBr^2O^4$, est un corps anhydre, qui cristallise en paillettes.

Le *sel de calcium*, $C^6HCaBr^2O^4 + {}^3Aq$, se dissout dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^6HBaBr^2O^4 + Aq$, perd lentement son eau de cristallisation à 100 degrés; 100 parties d'eau à 20 degrés retiennent 5,74 de sel anhydre, et 5,9 à 18 degrés.

Le *sel plombique* cristallise en lamelles rhombiques, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^6HAgBr^2O^4$, est une poudre cristalline, que l'eau bouillante abandonne par le refroidissement en petites aiguilles.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^6H^2Br^2O^4)$, est un liquide qui bout à 212-214 degrés (Petri).

ACIDE TRIBROMACRYLIQUE.

Équiv... $C^6HBr^3O^4$.
Atom... $C^3HBr^3O^2$.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, en tubes scellés, l'acide dibromacrylique avec du brome, on obtient un produit d'addition, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther, l'acide tétrabromopropionique, $C^6H^2Br^4O^4$; en chauffant celui-ci à 60 degrés avec de la potasse alcoolique et en acidulant le produit de la réaction avec de l'acide sulfurique, l'éther extrait finalement de l'acide tribromacrylique qu'on purifie dans le pétrole.

L'acide tribromacrylique cristallise dans le pétrole en prismes fusibles à 117 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther. 100 parties d'eau à 20 degrés en prennent seulement 1,35. Il n'est pas attaqué par le brome, même à la température de 200 degrés; l'eau de baryte ne le décompose pas. Toutefois, lorsqu'on chauffe à 120 degrés le sel de baryum avec de l'eau, il y a formation d'acide carbonique, de carbonate de baryum et d'éthylène tribromé :

$$2C^6Br^3BaO^4 + H^2O^2 = C^2O^4 + C^2Ba^2O^6 + 2C^4HBr^3.$$

Le *sel de calcium*, $C^6Br^3CaO^4 + Aq$, cristallise en petites aiguilles (Mauthner et Suida).

Le *sel de baryum* cristallise avec cinq équivalents d'eau et ressemble au précédent.

Le *sel d'argent*, $C^6Br^3AgO^4$, est un sel anhydre, cristallin.

ACIDE CHLOROBROMACRYLIQUE.

Équiv... $C^6H^2BrClO^4$.
Atom... $C^3H^2BrClO^2 = CBrCl : CH.CO^2H$(?).

Il a été préparé par Mabery et Lloyd en faisant réagir à froid, pendant deux jours, l'acide bromopropiolique avec de l'acide chlorhydrique saturé à zéro :

$$C^6HBrO^4 + HCl = C^6H^2BrClO^4.$$

Lorsqu'on le purifie par cristallisation dans l'eau, il se dépose d'abord à l'état huileux, lequel ne tarde pas à se transformer en longs prismes aiguillés. Il fond à 70 degrés et se sublime à une température plus élevée. Il est très soluble dans l'eau et dans l'éther; il se dissout dans 17 parties d'eau à 20 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^6HBaBrClO^4 + H^2O^2$, retient seulement une molécule d'eau, tandis que celui de *calcium* cristallise avec deux molécules.

Les *sels d'argent* et *de potassium* sont anhydres. Le premier cristallise en aiguilles microscopiques, à peine solubles dans l'eau chaude, tandis que le sel barytique n'exige pour se dissoudre que 6,985 parties d'eau à 20 degrés (M. et L.).

ACIDES CHLORODIBROMACRYLIQUES.

Équiv... $C^6HClBr^2O^4$.
Atom... $C^3HClBr^2O^2$.

1° *Acide* α.

[$CBr^2 : CCl.CO^2H$.]

Il a été obtenu par Mabery et Lloyd, en ajoutant graduellement de l'acide bromopropiolique dans du chlorure de brome en excès, dissous dans le chloroforme :

$$C^6HBrO^4 + ClBr = C^6HBr^2ClO^4.$$

Après une demi-heure de contact, on évapore le chloroforme, et il reste un résidu qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude.

Cet acide, qui fond à 104 degrés, cristallise dans le sulfure de carbone en prismes tricliniques; il est très soluble dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone; 100 parties d'eau à 20 degrés en prennent 5,43.

Le *sel de potassium*, $C^6KClBr^2O^4$, est une masse amorphe, déliquescente, qu'on obtient en saturant l'acide par le carbonate de potassium; on évapore d'abord au bain-marie, puis on achève la dessiccation sous la cloche sulfurique.

Le *sel de baryum*, $C^6BaClBr^2O^4 + 3Aq$, se prépare en saturant une solution aqueuse de l'acide par le carbonate de baryum. Il cristallise en prismes obliques qui appartiennent au cinquième système cristallin. 100 parties d'eau à 20 degrés en dissolvent 20,46.

Le *sel de calcium*, $C^6CaClBr^2O^4 + H^2O^2$, se prépare au moyen du carbonate de chaux. Il cristallise en aiguilles qui perdent leur eau de cristallisation à 80 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^6AgClBr^2O^4$, se prépare par double décomposition, au moyen du sel de baryum et du nitrate d'argent.

Petites écailles rhombiques, qui résistent à l'action de la lumière (M. et L.).

2° *Acide β.*

[CBrCl : CBr.CO²H.]

Lorsqu'on maintient à basse température une solution d'acide chlorotribromopropionique et qu'on y ajoute lentement une quantité calculée d'hydrate de baryum, celui-ci s'empare d'une molécule de brome, et l'acidité de la solution persiste jusqu'à ce que la réaction suivante soit complète :

$$2C^6H^2ClBr^3O^4 + 4BaHO^2 = 4H^2O^2 + 2BaBr + 2C^6BaClBr^2O^4.$$

Après vingt-quatre heures, si l'on sursature par l'acide chlorhydrique, l'acide β-chlorodibromacrylique se sépare sous forme d'un liquide huileux, qu'on fait cristalliser dans l'eau chaude.

Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans le sulfure de carbone et le chloroforme; lorsqu'on évapore lentement la solution sulfocarbonique, il se dépose sous forme de prismes obliques, fusibles à 99 degrés. 100 parties d'eau à 20 degrés en prennent 2,6 seulement.

Le *sel de potassium*, $C^6KClBr^2O^4$, est une masse amorphe.

Le *sel de baryum*, $C^6BaClBr^2O^4 + 3Aq$, s'obtient en chauffant une solution de l'acide avec du carbonate de baryum. Par le refroidissement, le sel se dépose en petits prismes obliques.

Le sel de calcium, $C^6CaClBr^2O^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles.

Tous les essais de préparation du sel d'argent sont restés infructueux; car, en attaquant l'acide ou l'un de ses sels par le nitrate d'argent, il se sépare immédiatement du bromure d'argent, même en opérant à basse température et à l'abri de la lumière.

ACIDE β-DICHLOROBROMACRYLIQUE.

Équiv... $C^6HCl^2BrO^4$.
Atom. . $C^3HCl^2BrO^2 = CBrCl : CCl.CO^2H$.

L'acide β-dibromodichloropropionique est facilement attaqué par les hydrates alcalins; en refroidissant pour modérer la réaction, il y a élimination d'acide bromhydrique; le rendement est satisfaisant lorsqu'on traite l'acide par un léger excès de la quantité théorique d'hydrate de baryte nécessaire pour effectuer la décomposition. Après vingt-quatre heures de contact, on sature la solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, l'acide bromodichloré se sépare sous forme d'une huile qui se solidifie vers zéro; épuisée par l'éther, elle en fournit encore une certaine quantité; on purifie le tout par cristallisation dans l'eau chaude.

C'est un acide très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il fond à 75-76 degrés. 100 parties d'eau à 20 degrés en prennent 4,76.

Le *sel de potassium*, $C^6KCl^2BrO^4$, cristallise en petits prismes qui sont anhydres à 80 degrés.

Le *sel calcique*, $C^6CaCl^2BrO^4 + 3Aq$, est en lamelles rhombiques, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*, $C^6BaCl^2BrO^4 + 3Aq$, se prépare en neutralisant une solution aqueuse de l'acide par le carbonate de baryum; par concentration au bain-marie, il se sépare des cristaux prismatiques, assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^6AgCl^2BrO^4$, se sépare sous forme de flocons lorsqu'on traite une solution aqueuse de l'acide par le nitrate d'argent; on le fait cristalliser dans l'eau chaude. Il se présente alors en lamelles rhombiques, irrégulières, fort peu solubles dans l'eau froide, inaltérables à la lumière.

DÉRIVÉS IODÉS.

ACIDE IODACRYLIQUE.

Équiv... $C^6H^3IO^4$.
Atom... $C^3H^3IO^2 = CHI : CH.CO^2H$ (?).

Obtenu par Bandrowski en ajoutant de l'acide iodhydrique à une solution aqueuse d'acide propargylique :

$$C^6H^2O^4 + HI = C^6H^3IO^4.$$

Lamelles cristallines, assez volumineuses, solubles dans l'eau, fondant à 140 degrés.

Le *sel de plomb*, $C^6H^3IPbO^4$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau.

Suivant Stolz, lorsqu'on abandonne pendant douze heures de l'acide propargylique avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, on obtient des cristaux qui, purifiés successivement dans l'eau et dans la ligroïne, se présentent sous la forme de beaux prismes à quatre pans, fondant à 65 degrés. En opérant sur des solutions étendues, on recueille l'acide fusible à 140 degrés. Toutefois, après plusieurs cristallisations dans la ligroïne, le point de fusion du premier monte de 65 à 140 degrés, ce qui semble indiquer qu'il s'agit ici d'une isomérie physique.

Le bromure d'argent, le chlorure d'argent et l'iodure de potassium ne réagissent pas sur l'acide iodacrylique.

Acide chloro-iodacrylique.

Équiv... $C^6H^2ClIO^4$.
Atom... $C^3H^2ClIO^2$.

Préparé par Stolz en chauffant une solution éthérée d'acide propargylique avec un léger excès de chlorure d'iode dissous dans l'éther; on décolore au besoin et on fait cristalliser le produit dans l'éther, puis dans l'eau.

Il cristallise dans l'eau chaude en belles aiguilles rayonnées, solubles dans les dissolvants usuels, fusibles à 72 degrés.

Acides diiodacryliques.

Équiv... $C^6H^2I^2O^4$.
Atom... $C^3H^2I^2O^2$.

1° *Acide* α-β ($CHI:CI.CO^2H$). — Obtenu par Stolz en ajoutant de l'iode dans de l'acide propargylique en solution éthérée.

Il fond à 106 degrés.

2° *Acide* ββ ($CI^2.CH.CO^2H$). — On traite l'acide iodopropargylique par une solution concentrée d'acide iodhydrique :

$$C^6HIO^4 + HI = C^6H^2I^2O^4.$$

Prismes fusibles à 133 degrés.

Acide diiodochloracrylique.

Équiv... $C^6HClI^2O^4$.
Atom... $C^3HClI^2O^2 = CI^2:CCl.CO^2H$ (?).

On l'obtient en faisant bouillir une solution éthérée de chlorure d'iode avec une solution également éthérée d'acide iodopropargylique.

Il cristallise dans l'eau chaude en lamelles brillantes, fondant à 143 degrés, solubles dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans l'eau, surtout à chaud (Stolz).

Acide triiodacrylique.

Équiv... $C^6HI^3O^4$.
Atom... $C^3HI^3O^2$.

Se prépare en chauffant pendant deux heures, au réfrigérant ascendant, une solution éthérée d'acide iodopropargylique avec de l'iode en excès.

Il fond à 207 degrés et se colore en rouge à la lumière. Si, au lieu d'employer l'iode, on se sert d'un mélange de brome et d'iode, on obtient un acide fusible à 182 degrés, l'acide diiodobromacrylique, $C^6HI^2BrO^4$, en atomes :

$$C^3HI^2O^2 = CI^2 : CBr.CO^2H.$$

Acide bromo-iodacrylique.

Équiv... $C^6H^2IBrO^4$.
Atom... $C^3H^2IBrO^2 = CHBr : CI.CO^2H$ (?).

Résulte de l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide bromopropiolique (Hill).

Croûtes cristallines, fusibles à 110 degrés, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. 100 parties d'eau à 20 degrés en prennent 1,7.

Le *sel de baryum*, $C^6HBrIBaO^4 + 3Aq$, cristallise en aiguilles ou en tablettes rectangulaires, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, également hydraté, est moins soluble que le précédent.

Le *sel d'argent* cristallise en aiguilles.

Suivant Stolz, l'acide de Hill possède deux isomères :

1° Un acide bromo-iodacrylique, qu'on obtient en faisant réagir l'acide bromhydrique fumant sur l'acide iodopropargylique. Il fond à 96 degrés;

2° Un autre isomère, fusible à 71 degrés, qu'on prépare en faisant bouillir pendant quelques heures l'acide propargylique avec une solution éthérée de bromure d'iode en léger excès; après avoir chassé l'éther et décoloré le résidu par l'acide sulfureux, on fait cristalliser dans l'éther, puis dans l'eau chaude, après décoloration par le noir animal. Ainsi préparé, cet acide est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, moins facilement dans la ligroïne.

Stolz propose les formules atomiques suivantes :

1° $CBr : C.CO^2H + HI = CBrI : CH.CO^2H$, fondant à 110 degrés (Hill).
2° $CI : C.CO^2H + BrH = CHI : CBr.CO^2H$ — à 96 degrés (Stolz).
3° $CH : C.CO^2H + BrI = CHBr.CI.CO^2H$ — à 71 degrés (Stolz).

Acide dibromo-iodacrylique.

Équiv... $C^6HBr^2IO^4$.
Atom... $C^3HBr^2IO^2$.

Il a été préparé par Mabery et Lloyd en chauffant au bain-marie, pendant une heure, l'acide bromopropiolique avec du monobromure d'iode en solution éthérée; on chasse l'éther et on fait cristalliser le résidu dans l'eau chaude.

Il cristallise en prismes appartenant au système clinorhombique, fusibles à 139-140 degrés, sublimables à une température plus élevée. Il est peu soluble dans l'eau, qui n'en prend que 3,40 pour 100 à 20 degrés; il est, au contraire, très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme.

Chauffé avec du brome, à 100 degrés, en tubes scellés, il se transforme en acide tribromacrylique, fusible à 115-116 degrés.

Le *sel de potassium*, qui est anhydre à 80 degrés, cristallise en tables rhombiques, déliquescentes.

Le *sel de calcium* cristallise en aiguilles, tandis que le *sel d'argent* est en lamelles hexagonales.

Un isomère a été préparé par Stolz en ajoutant du brome, dissous dans le chloroforme, à une dissolution chloroformique d'acide iodopropargylique. Il cristallise en aiguilles fusibles à 147 degrés.

Acide bromodiiodacrylique.

Équiv... $C^6HBrI^2O^4$.
Atom... $C^3HBrI^2O^2 = CBrI : CI.CO^2H$.

Obtenu par Mabery et Lloyd en chauffant l'acide bromopropiolique dans une solution éthérée d'iode.

Tablettes à 6 pans, fusibles à 160 degrés, sublimables dans 48,37 pour 100 d'eau à 20 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et la ligroïne.

Le *sel de potassium* cristallise en prismes pointus.

Le *sel de calcium* est en aiguilles assez solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^6BaBrI^2O^4 + 2H^2O^2$, avec prismes solubles dans 6,571 parties d'eau à 20 degrés.

Le *sel d'argent* est un sel anhydre, fort peu soluble dans l'eau.

Acide chlorobromo-iodacrylique.

Équiv... $C^6HClBrIO^4$.
Atom... $C^3HClBrIO^2$.

Il se prépare en traitant l'acide bromopropiolique par le monochlorure d'iode (M. et L.). Il cristallise dans l'eau en prismes clinorhombiques, fusibles à

110 degrés; cristallisé dans le sulfure de carbone, il ne fond qu'à 115-116 degrés.

Le chlorobromo-iodacrylate de baryum cristallise en prismes à base rectangle, solubles dans l'eau, retenant trois équivalents d'eau de cristallisation.

Le *sel de calcium*, $C^6CaClBrIO^4 + Aq$, cristallise en aiguilles.

Le *sel d'argent*, $C^6AgClBrIO^4$, est en prismes rhombiques, peu solubles dans l'eau chaude.

Un isomère a été isolé par Stolz en faisant réagir à froid des solutions chloroformiques d'acide iodopropargylique et de chlorure de brome en léger excès; on purifie le produit dans l'eau chaude et on le fait cristalliser lentement dans le chloroforme, à la température ordinaire.

On obtient ainsi des lamelles fusibles à 128-129 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, moins solubles dans la ligroïne.

POLYMÈRES DE L'ACIDE ACRYLIQUE.

Suivant Krestownikow, l'éther α-chloropioponique, traité par une solution alcoolique de cyanure de potassium, se transforme en acide lactique, ainsi qu'en un autre acide fusible à 181 degrés, cristallisable en prismes courts, et paraissant constituer un polymère de l'acide acrylique $(C^6H^4O^4)^n$. Il précipite les persels de fer en brun.

D'après Heintz, lorsqu'on décompose par l'acide sulfurique le lacto-acrylate de calcium, et qu'on enlève l'excès d'acide de baryte, puisqu'on distille pour chasser l'acide acrylique, on obtient un corps qui cristallise en aiguilles réunies en mamelons, possédant une composition qui répond à la formule $6C^6H^4O^4 + H^2O^2$.

Enfin, suivant Klimenko, un *acide paracrylique* $(C^6H^4O^4)^n$ prend naissance lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse d'acide β-iodopropionique avec de l'oxyde d'argent en excès, jusqu'à ce que la solution se colore et qu'il se dépose de l'argent métallique; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution filtrée pour enlever le métal, on évapore au bain de sable et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. On arrive au même résultat en abandonnant pendant plusieurs jours l'acide hydracrylique au contact du brome.

On obtient, dans les deux cas, de petits cristaux fusibles à 68-69 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles à chaud, se combinant à 150 degrés avec l'acide iodhydrique pour régénérer l'acide β-iodopropionique.

BIBLIOGRAPHIE

ACIDES ACRYLIQUES.

Andrews et Hill. — Sur l'acide dibromacrylique. *Soc. chim.*, XXXVI, 669.

Bandrowski. — Acide propargylique : sa transformation en acide chloracrylique. *Soc. chim.*, XXXIX, 455.

Beckurts et Otto. — Transformation de l'acide α-dichloropropionique en acides chloracrylique et pyruvique. *Soc. chim.* XXXVIII, 375.

Bennett et Hill. — Acide dichloracrylique dérivé de l'acide mucochlorique. *Soc. chim.*, XXXIII, 543.

Cahours et Hoffmann. — Oxydation de l'alcool allylique. *Ann. chim. et phys.* [3], L, 438.

Caspary et Tollens. — Acrylate d'éthyle. *Soc. chim.*, XVIII, 240.

— Transformation de l'acide β-dibromopropionique en acide acrylique. *Soc. chim.*, XX, 367.

Claus. — Sur l'acroléine et l'acide acrylique. *Soc. chim.*, 213 (1863).

— Action de la potasse sur l'acroléine. *Soc. chim.*, X, 45.

Erlenmeyer et Schneider. — Nouveau mode de formation de l'acide acrylique. *Soc. chim.*, XIV, 237.

Heintz. — Produits de décomposition par la chaux des acides éthylène-chloropropionique et éthylène-iodopropionique. *Soc. chim.*, XV, 230.

Hill. — Sur les dérivés disubstitués de l'acide acrylique. *Soc. chim*, XXXIV, 54.

— Sur l'acide mucobromique. *Soc. chim.*, XXXIX, 500.

— Sur les acides dibromacryliques. *Soc. chim.*, XLVI, 832.

Hill et Mabery. — Sur quelques acides propioniques tétrasubstitués. *Soc. chim.*, XXXVI, 655.

Hunæus et Wallach. — Sur les acides acryliques chlorés. *Soc. chim.*, XXXVIII, 375.

Jackson et Hill. — Sur l'acide mucobromique. *Soc. chim.*, XXX, 375; XXXII, 203.

Kalbaum. — Polymères de l'éther méthylacrylique. *Soc. chim.*, XXVI, 349.

Klimenko. — Acide paracrylique. *Journ. der Chem. russischen Gesels.*, XII, 102.

Krestownikoff. — Polymères de l'acide acrylique. *Deuts. chem. Gesels.*, X, 410.

Linnemann. — Sur le passage de la série acrylique à la série grasse et réciproquement. *Soc. chim.*, 476 (1863).

— Recherches sur l'acide acrylique. *Soc. chim.*, XVIII, 123; XXI, 506.

Mabery et Lloyd. — Sur les acides diiobromacrylique et chlorabromacrylique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 402.

— Acides dibromo-iodacrylique et chlorabromo-iodacrylique. *Soc. chim.*, XL, 300.

— Acides α et β-chloradibromacrylique. *Soc. chim.*, XLIV, 500.

Mabery et Nicolson. — Sur les acides β-dibromodichloropropionique et β-bromodichloracrylique, XLII, 502.

Mabery et Robinson. — Produits de substitution de l'acide acrylique. *Soc. chim.*, XLII, 355.

Mautner et Suioa. — Acides propionique et acrylique bromés. *Soc. chim.*, XXXVI, 347.

Mélikoff et Werigo. — Acide α-chloracrylique. *Deuts. chem. Gesells.*, X, 1499.

— Acide β-choracrylique. *Soc. chim.*, XXX, 129.

Philippi et Tollens. — Acide α-bibromopropionique dérivé de l'acide propionique. *Soc. chim.*, XX, 365.

Pinner. — Transformation de l'allylène bichloré en acide acrylique. *Soc. chim.*, XXII, 129.

— Sur le choracrylate d'éthyle et sa transformation en acide malonique. *Soc. chim.*, XXV, 115.

Redtenbacher. — Transformation de l'acroléine en acide acrylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLVII, 113.

Rencke et Wallach. — Acide β-bromacrylique. *Deuts. chem. Gesells.*, X, 2128, et *Soc. chim.*, XXXI, 321.

Rinne et Tollens. — Oxydation de l'alcool allylique. *Soc. chim.*, XVI, 112.

— *Zestsch. für Chem.*, VII, 258 (1871)

Stolz. — Acide bromo-iodacrylique. *Soc. chim.*, XLVI, 64 et 830.

Wagner et Tollens. — Acide monobromacrylique dérivé de l'acide β-dibromopropionique. *Soc. chim.*, XX, 367.

Wislicenus. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide acrylique. *Soc. chim.*, XIX, 509.

II

ACIDES CROTONIQUES.

En saponifiant l'huile de croton tiglium par la potasse alcoolique et en décomposant le savon par l'acide tartrique, Pelletier et Caventou, en 1818, retirèrent à la distillation un acide liquide, odorant, solidifiable au voisinage de zéro, auquel ils donnèrent le nom d'acide crotonique et auquel ils attribuèrent les propriétés actives du croton tiglium. La formule de cet acide n'a été établie qu'en 1858 par Schlippe, en analysant le sel d'argent d'un acide préparé suivant les indications de Pelletier et Caventou; il établit qu'elle est intermédiaire entre celle de l'acide acrylique et celle de l'acide angélique. Plus tard, Will et Kœrner obtinrent un acide crotonique en prenant pour point de départ le cyanure d'allyle provenant de l'acide myronique, et Claus prépara le même corps en partant du cyanure d'allyle artificiel.

La théorie fait prévoir l'existence de trois acides crotoniques isomériques, deux se rattachant à l'acide butyrique normal, et le troisième à l'acide isobutyrique. Ces trois acides sont actuellement connus, savoir : l'*acide métacrylique*, qui se rapporte à l'*acide isobutyrique*, l'*acide crotonique solide* et l'*acide crotonique liquide* ou *isocrotonique*.

Suivant Geuther, l'huile de croton tiglium ne renferme, à l'état de glycérides, ni acide crotonique solide, ni acide isocrotonique, mais seulement de l'acide métacrylique.

Les acides crotoniques ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Beilstein, Frœlich, Judson, Kékulé, Kœrner, Mélikoff, Prehn, Sarnow, Stacewiez, Wallach et Wislicenus.

I. — Acide α-crotonique.

Équiv... $C^8H^6O^4$.
Atom... $C^4H^6O^2 = CH^3.CH : CH.CO^2H$.

Syn. — *Acide crotonique solide, Acide tétracrylique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on fait bouillir le cyanure d'allyle avec une lessive de potasse caustique (Will et Kœrner, Claus, Bulk) :

$$C^8H^5Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^6O^4;$$

2° En soumettant simplement à la distillation l'acide β-oxybutyrique (Wislicenus) :

$$C^8H^8O^6 = H^2O^2 + C^8H^6O^4;$$

ou encore en faisant bouillir l'éther α-bromobutyrique avec une solution alcoolique de potasse caustique (Hell et Lauber);

3° En chauffant à 170-180 degrés, en tubes scellés, l'acide β-crotonique pendant un temps suffisant;

4° Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours un mélange d'acide malonique, de paradélhyde et d'acide acétique, à une température de 100 degrés (Komnenos) :

$$C^6H^4O^8 + C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^{10}H^6O^8.$$
$$C^{10}H^6O^8 = C^2O^4 + C^8H^6O^4.$$

En remplaçant l'acide acétique par l'anhydride acétique en excès, il se forme en même temps du diacétate éthylidénique;

5° En chauffant à 160-180 degrés un mélange formé de 1 partie d'acide pyruvique avec 4 à 5 parties d'anhydride acétique et autant d'acétate de sodium, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique :

$$C^6H^4O^6 + C^4H^4O^4 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^8H^6O^4.$$

6° L'acide α-crotonique a été rencontré par Kræmer et Grodzki dans les eaux mères provenant du traitement des vinaigres de bois, en compagnie de l'acide angélique et de plusieurs acides gras, depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque.

Pour préparer l'acide α-crotonique, Beilstein et Wiegland réduisent l'éther acéto-acétique par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau; on acidifie avec de l'acide sulfurique et on distille; le produit de la distillation est ensuite agité avec de l'éther. On achève la purification par une cristallisation dans l'eau chaude.

PROPRIÉTÉS.

L'acide α-crotonique cristallise dans l'eau chaude en aiguilles, en prismes sous la cloche sulfurique. Il fond à 72 degrés (Bulk), à 71-72 degrés (Kékulé), à 71°,5 lorsqu'il est obtenu par cristallisation dans l'eau (Geuther). Il se sublime déjà à la température ordinaire dans les vases qui le contiennent; il bout à 180 degrés (corr. 185 degrés), à 183°,8 (Bulk).

A 15 degrés, il se dissout dans 12,7 parties d'eau (Bulk), dans 12,47 parties

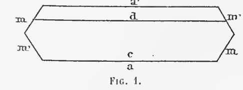


Fig. 1.

à 19 degrés (Kékulé). Par une évaporation lente, il se dépose en cristaux bien développés, constituant des prismes non symétriques appartenant au système monoclinique, les faces *c* et *d* étant prédominantes; quelquefois la forme est tubulaire, par suite du développement de la face *c*.

Le prisme vertical est constamment peu élevé, et la surface de troncature *a*, toujours très étroite, manque souvent.

Angle fondamental : $m : c = 112°50'$.
$m : m' = 107°30'$ (angle latéral).
$c : d = 125°30'$.
Rapport des axes : $a : b : c = 1{,}8065 : 1 : 1{,}5125$.
Inclinaison des axes (axe vertical sur la clinodiagonale) : 131°.
$m : d = 97°40'$ (calculé : 97°50').
Clivage parallèle à *c* et à *a* (Von Rath).

Tandis que l'amalgame de sodium est sans action sur lui (Kœrner), il se combine au contraire directement avec une molécule de brome pour engendrer l'acide α-β-dibromobutyrique. A 100 degrés, il s'unit à l'acide bromhydrique fumant pour donner de l'acide α-bromobutyrique, accompagné d'une petite quantité de l'isomère β, produits d'addition que l'amalgame de sodium transforme en acide butyrique (Alberti). Lorsqu'on additionne sa solution aqueuse d'une solution aqueuse d'acide hypochloreux, on obtient par concentration de l'acide chloroxybutyrique (Mélikoff) :

$$C^8H^6O^4 + ClHO^2 = C^8H^7ClO^6.$$

L'acide azotique concentré l'oxyde en donnant un mélange d'acides acétique et oxalique; avec l'acide chromique, on obtient de l'acide acétique et de l'aldéhyde (Kékulé).

La potasse en fusion le convertit en acide acétique. Oxydé par le permanganate de potassium, il se scinde en acides carbonique, acétique et oxalique (Hemilian).

SELS.

Le *sel de potassium*, $C^8H^5KO^4$, est sous forme d'une masse déliquescente, à structure cristalline, rayonnée.

Le *sel acide*, $C^8H^5KO^4 + C^8H^6O^4$, est en gros cristaux, lamelleux, transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Pinner).

Le *sel de sodium*, $C^8H^5NaO^4$, est une masse cristalline, nacrée, soluble dans l'eau et dans l'alcool; 72,6 parties d'alcool à 97 pour 100 prennent seulement 1 partie de ce sel à la température de 14 degrés (Bulk).

Le *sel de baryum*, $C^8H^5BaO^4$, est en cristaux rayonnés, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool (Beilstein et Wiegland). A l'état humide, comme la plupart des précédents, il présente l'odeur particulière de l'acide libre.

Le *sel d'argent*, $C^8H^5AgO^4$, est un précipité blanc, caséeux, noircissant facilement à la lumière. Il se dépose de la solution aqueuse en cristaux dendritiques, que l'eau bouillante réduit lentement, avec dépôt d'argent métallique.

Le *sel de cuivre* est un précipité bleuâtre, tandis que celui de *ferricum* est orangé.

Le *sel de plomb*, $C^8A^5PbO^4$, qu'on obtient par double décomposition au moyen du sel sodique, se dépose par évaporation sous forme d'aiguilles cristallines.

Le *crotonate d'éthyle*, $C^4H^4(C^8H^6O^4)$, est un liquide incolore, mobile, qui bout à 142-143 degrés (Kræmer et Grodzki).

Dérivés de substitution.

ACIDES CHLOROCROTONIQUES.

Équiv... $C^8H^5ClO^4$.
Atom... $C^4H^5ClO^2$.

1° *Acide* α [$CH^3.CH:CCl.CO^2H$].

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on attaque l'acide trichlorobutyrique, dérivé du butylchloral, par le zinc et l'acide chlorhydrique (Kræmer) :

$$C^8H^3Cl^3O + 2H^2 = 2HCl + C^8H^5ClO^4.$$

Sarnow conseille de laisser tomber lentement l'acide trichlorocrotonique sur un mélange d'eau et de poudre de zinc : le produit s'échauffe, et la réaction s'accomplit régulièrement, sans dégagement gazeux. Il se fait un sel de zinc, qu'on décompose par un acide et on purifie l'acide libre par cristallisation dans l'eau;

2° Lorsqu'on fait réagir, en solution alcoolique, le cyanure de potassium sur le butylchloral, il y a formation d'acide dichlorobutyrique :

$$C^8H^5Cl^3O^2 + C^2AzK + H^2O^2 = KCl + C^2AzH + C^8H^6Cl^2O^4,$$

dernier corps qui se dédouble aussitôt en acides chlorhydrique et monochlorocrotonique (Wallach) :

$$C^8H^6Cl^2O^4 = HCl + C^8H^5ClO^4;$$

3° En soumettant à la distillation l'acide α-dichlorobutyrique (Fredrich).

Pour le préparer, Wallach fait bouillir dans 500 parties d'eau un mélange de 29 parties de butylchloral et de 42 parties de cyanure jaune de potassium, usqu'à ce que ce dernier sel soit complètement décomposé. Le produit, acidulé par l'acide sulfurique, est ensuite agité avec l'éther, qui s'empare de l'acide chloré.

L'acide α-chlorocrotonique cristallise dans l'eau en aiguilles clinorhombiques, incolores, très réfringentes. Il fond à 94 degrés (Sarnow), à 97°,5 (Kahlbaum), à 99 degrés (Wislicenus). Il bout à 206 degrés (S.), mais le point d'ébul-

lition s'élève peu à peu à 212 degrés, sans doute par suite d'une décomposition partielle. Il se sublime aisément vers 100 degrés en aiguilles flexibles ou en lamelles nacrées. Il exige 39 parties d'eau à 19 degrés pour se dissoudre, et 50,8 parties à la température de 12°,5 (K.).

A 190-220 degrés, une solution concentrée de potasse le dédouble en acides carbonique et acétique, le tout accompagné d'un acide sirupeux qui paraît répondre à la formule $C^8H^6O^6$. L'alcoolate de sodium est sans action, même à la température de 215 degrés. Traité par l'amalgame de sodium, il reproduit l'acide α-crotonique.

Les sels cristallisent facilement.

Le *sel d'ammonium*, $C^8H^4(AzH^4)ClO^4$, cristallise en lamelles sublimables.

Le *sel de potassium*, $C^8H^4KClO^4$, cristallise dans l'alcool ordinaire en lamelles anhydres.

Le *sel sodique*, $C^8H^4NaClO^4 + Aq$, est en lamelles brillantes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, devenant anhydres à 100 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^8H^4CaClO^4$, est anhydre et moins soluble que le suivant.

Le *sel de baryum*, également anhydre, cristallise en octaèdres rhomboïdaux.

Le *sel de plomb*, $C^8H^4PbClO^4 + Aq$, perd son eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel de cuivre* se présente sous forme d'aiguilles bleues. Chauffé avec de l'eau, il se transforme en une poudre bleu clair, insoluble dans l'eau, constituant un sel basique ayant pour formule $C^8H^4CuClO^4 + CuHO^2$.

Le *sel d'argent*, $C^8H^4AgClO^4$, qui s'obtient par double décomposition, est anhydre et cristallin. Il est formé d'aiguilles peu stables, peu solubles dans l'eau.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^8H^5ClO^4)$, bout à 160°,8; sa densité, à 4 degrés, est égale à 1,0933 (Kalhbaum).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^8H^5ClO^4)$, bout à 176 degrés (Sarnow), à 177 degrés (Wallach).

Le *chlorure de chloronotonyle*, $C^8H^4Cl^2O^2$, se prépare en chauffant l'acide chlorocrotonique avec du perchlorure de phosphore. Liquide fumant à l'air, provoquant le larmoiement, bouillant à 142 degrés; l'ammoniaque aqueuse le convertit en *acide chlorocrotonique*, $C^8H^4(AzH^2)ClO^2$, corps peu soluble dans l'eau, que l'alcool ou l'éther abandonne en lamelles radiées, fusibles à 107 degrés, volatiles vers 160 degrés et bouillant vers 235 degrés (Sarnow).

2° *Acide* β [$CH^3.CCl:CH.CO^2H$].

SYN. — *Acide chlorotétracrylique.*

Il a été obtenu par Geuther, en même temps que l'acide chloro-isocrotonique, au moyen de l'éther acétylacétique, $C^4H^4(C^8H^6O^6)$. On attaque 1 partie de ce dernier par 3,3 parties de perchlorure de phosphore, puis on chauffe, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique; on ajoute alors de l'eau et on distille.

Il passe dans le récipient un liquide huileux et un acide cristallisable, qu'on sépare par distillation avec de l'eau contenant du carbonate de sodium, le corps huileux passant seul à la distillation. La solution de chlorocrotonate est filtrée, évaporée à sec; le résidu est repris par l'alcool, on évapore à sec et on dissout dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique; en agitant avec de l'éther, on enlève l'acide chloré, qu'on purifie par deux ou trois cristallisations.

Friedrich fait simplement réagir, à froid, l'acide chlorhydrique fumant sur l'acide tétrolique :

$$C^8H^4O^4 + HCl = C^8H^5ClO^4.$$

Quant à l'éther acétylacétique, le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure de dichlorobutyryle, lequel, par perte d'acide chlorhydrique, se convertit en chlorures chlorocrotoniques :

$$C^4H^4(C^8H^6O^6) + 2\,PhCl^5 = 2\,PhCl^3O^2 + C^4H^4(HCl) + C^8H^5Cl^3O^2.$$
$$C^8H^5Cl^3O^2 = HCl + C^8H^4Cl^2O^2.$$
$$C^8H^4Cl^2O^2 + H^2O^2 = HCl + C^8H^5ClO^4.$$

L'acide β-chlorocrotonique cristallise en aiguilles clinorhomboïques, incolores, très réfringentes. Il fond à 94 degrés, et passe à la distillation vers 206-211 degrés (Geuther). Il exige 35,2 parties d'eau pour se dissoudre, à la température de 19 degrés (G.); suivant Kahlbaum, il en faut 44,4, à la température de 12°,5.

L'amalgame de sodium le transforme en acide crotonique, fusible à 72 degrés. Chauffé pendant vingt heures, à 160 degrés, il se convertit en acide chloroisocrotonique. Une lessive de potasse fusible, à 7 à 8 pour 100, le transforme, vers 80 degrés, en acide chlorhydrique et en acide tétrolique; dans une solution plus concentrée, il y a formation d'acide carbonique, d'acétate et d'un peu d'acide acétique. Avec l'alcoolate de soude, on obtient de l'acide éthoxylcrotonique (Friedrich).

Le *sel sodique*, $C^8H^4ClNaO^4 + Aq$, est en lamelles brillantes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^8H^4ClBaO^4$, cristallise en octaèdres rhomboïdaux, solubles, à 18 degrés, dans 2,2 parties d'eau seulement. Il donne, avec le nitrate d'argent, un précipité cristallin.

Le *sel de cuivre*, $C^8H^4ClCuO^4 + Aq$, se présente sous forme de petits cristaux bleus.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^8H^5ClO^4)$, est un liquide très réfringent, à odeur aromatique, bouillant à 184 degrés; sa densité, à 16°,5, est égale à 1,111 (G.).

Acide α-β-dichlorocrotonique.

Équiv... $C^8H^4Cl^2O^4$.
Atom... $C^4H^4Cl^2O^2$.

Obtenu par Garzarolli-Thurnlak, en attaquant par une lessive de potasse l'acide trichlorobutyrique, dérivé du chloral butylique.

Corps solide, qui se sublime en aiguilles soyeuses. Il est isomérique avec celui qui a été préparé par Gottlieb, en traitant par les alcalis l'acide trichlorobutyrique, dérivé de l'acide citroconique.

ACIDES BROMOCROTONIQUES.

Équiv... $C^8H^5BrO^4$.
Atom... $C^4H^5BrO^2$.

1° *Acide* α [$CH^3.CH.CBr.CO^2H$].

Il prend naissance :

1° En faisant bouillir avec de l'eau froide l'acide αα-dibromobutyrique (Michael et Norton);

2° En traitant cet acide par l'ammoniaque ou par deux molécules de potasse alcoolique;

3° En le chauffant avec de l'eau de baryte ou avec du carbonate d'argent (Erlenmeyer et Müller).

Suivant Erlenmeyer et Müller, lorsqu'on traite par la potasse alcoolique l'acide α-β-dibromobutyrique, obtenu en fixant le brome sur l'acide crotonique, les neuf dixièmes de l'acide perdent un atome de brome dans la position α et un atome d'hydrogène dans la position β, tandis que le reste perd, au contraire, un atome de brome dans la position β et un atome d'hydrogène dans la position β. En distillant un mélange d'acide α-β-dibromobutyrique avec 10 pour 100 d'eau et une demi-molécule de carbonate de sodium, on obtient, comme résidu, de l'acide bromhydroxybutyrique; enfin, en chauffant l'acide α-dibromobutyrique avec de l'eau, en tubes scellés, à 110-120 degrés, il y a formation d'acide α-bromobutyrique.

4° Suivant Bischoff et Guthzeit, lorsqu'on fond l'acide β-méthyléthényltricarbonique, $C^{12}H^8O^{12}$, il perd une molécule d'acide carbonique et se transforme en acide pyrotartrique, $C^{10}H^8O^8$; en l'attaquant par le brome, il y a formation d'acide bromopyrotartrique, $C^{10}H^7BrO^8$, et d'acide bromocrotonique, fusible à 107-109 degrés.

L'acide α-bromocrotonique cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 106°,5, distillables sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il se combine directement au brome.

Le *sel potassique*, $C^8H^4BrKO^4$, est très soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^8H^4BrBaO^4 + H^2O^2$, cristallise en lamelles.

Le *sel d'argent*, qui est anhydre, cristallise en aiguilles, que l'eau bouillante décompose avec dépôt de bromure d'argent.

2° *Acide* β $[CH^3.CBr.CH.CO^2H]$.

SYN. — *Acide allo-α-bromocrotonique.*

Obtenu par Michael et Norton, en faisant bouillir l'acide α-β-dibromobutyrique, résultant de l'union du brome et de l'acide crotonique, avec deux molécules de potasse alcoolique, ou avec une lessive de soude modérément concentrée.

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 90 degrés (Kolbe), à 92 degrés (Al. et N.), assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool et le sulfure de carbone. Chauffé à 130-140 degrés, en tubes scellés, il se transforme complètement en acide fusible à 106 degrés (Michael et Pendleton).

L'amalgame de sodium le transforme en acide butyrique normal.

Le *sel potassique* est peu soluble dans l'alcool froid, ce qui le différencie de son isomère α (Erlenmeyer et Müller).

Le *sel de calcium* cristallise, avec trois équivalents d'eau, en tables rhombiques, solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^8H^4BrAgO^4$, est en aiguilles anhydres, insolubles dans l'eau.

Michael et Pendleton ont constaté que le brome transformait les deux acides α-bromocrotoniques en acide tribromobutyrique, fusible à 115-116 degrés. Ce dérivé, qui est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide et la ligroïne, se dédouble facilement en acide bromhydrique et acide α-β-dibromocrotonique.

Par réduction, les deux acides monobromés fournissent l'acide crotonique solide.

Les expériences, encore inachevées, de Michael et Pendleton conduisent aux conclusions suivantes :

1° Les deux acides monobromés, dérivés d'un acide α-β-dibromé, sont des allo-isomères;

2° Lorsqu'il existe deux acides α-halogénés allo-isomères, l'acide qui fond le plus bas est transformé par la chaleur en son isomère moins fusible; il en est de même des deux acides non halogénés allo-isomères;

3° Par l'addition du brome aux deux allo-isomères α-bromés, on obtient le même acide tribromé saturé.

Acide α-β-dibromocrotonique.

Équiv... $C^8H^4Br^2O^4$.
Atom... $C^4H^4Br^2O^2 = CH^3.CHBr.CBr.CO^2H$.

Obtenu par Pinner en faisant réagir le brome par l'acide tétrolique :

$$C^8H^4O^4 + Br^2 = C^8H^4Br^2O^4.$$

Corps fusible à 96 degrés, que la potasse caustique décompose en dégageant de l'acide carbonique; bouilli avec de l'oxyde d'argent, il fournit des aiguilles fusibles à 115-116 degrés, qui paraissent répondre à la formule $(C^6H^3Br)^n$.

Suivant Michael et Pendleton, l'acide α-β-dibromocrotonique, dérivé de l'acide tribromobutyrique fusible à 115-116 degrés, cristallise en aiguilles prismatiques, incolores, fusibles à 94 degrés; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne chaude. Le *sel de potassium*, qui est anhydre, est très soluble dans l'eau. Le *sel de baryum* renferme de l'eau de cristallisation. L'acide lui-même est, d'ailleurs, identique avec celui de Pinner.

II. — Acide β-crotonique.

Équiv... $C^8H^6O^4$.
Atom... $C^4H^6O^2 = CH^2.CH.CH^2.CO^2H$ (?).

Syn. — *Acide isocrotonique, Acide quarténylique.*

Il a été obtenu par Geuther, en réduisant par l'amalgame de sodium une solution aqueuse de chloroquarténylate de sodium ou β-chloro-β-crotonate de sodium. Décomposé ensuite par l'acide sulfurique, le sel sodique fournit l'acide libre, qu'on sépare par agitation avec de l'éther. Il a été signalé dans le vinaigre de bois (Kraemer et Grodzki).

Il se présente sous la forme d'une huile incolore, d'une odeur butyrique pénétrante, non solidifiable à — 15 degrés, soluble dans l'eau en toutes proportions. Il bout à 171°,9 (corr.), et sa densité, à 29 degrés, est égale à 1,018.

Fondu avec la potasse caustique, il se comporte comme son isomère α, c'est-à-dire se transforme intégralement en acide acétique :

$$C^8H^5KO^4 + KHO^2 + H^2O^2 = H^2 + 2C^4H^3KO^4.$$

L'amalgame de sodium est sans action sur lui.

Le *sel sodique* est en cristaux déliquescents.

Le *sel de baryum*, $C^8H^4BrBaO^4 + H^2O^2$, se dépose sous forme de petits cristaux très solubles.

Le *sel de calcium*, $C^8H^4BrCaO^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles groupées concentriquement, fort solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^8H^4PbBrO^4 + Aq$, est sous forme d'une masse feutrée, constituant des aiguilles nacrées, fusibles à 68-69 degrés.

Le *sel d'argent* est un précipité caillebotté, anhydre, noircissant à l'air.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^8H^5BrO^4)$, est un liquide incolore, bouillant à 136 degrés, ayant pour densité 0,927 à la température de 19 degrés (Geuther).

Suivant Fittig et Röder, lorsqu'on distille l'acide vinaconique ou vinylmalonique, $C^{10}H^6O^8$, isomère avec l'acide itaconique, il perd de l'acide carbonique, donne un peu de butyrolactone, et, comme produit principal, un isomère de l'acide isocrotonique :

$$C^{10}H^6O^8 = C^2O^4 + C^8H^6O^4.$$

Le produit de la distillation, neutralisé par la soude, est agité avec de l'éther; on acidifie ensuite le soluté et on l'agite avec de l'éther, qui s'empare de l'acide libre.

Cet isomère cristallise à basse température. Il fond à 18-19 degrés, et bout à 180-181 degrés; il est très volatil. Sa solution sulfocarbonique n'absorbe point le brome à froid.

Le *sel de calcium*, $C^8H^5CaO^4 + 3H^2O^2$, cristallise en belles aiguilles, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^8H^5BaO^4 + H^2O^2$, est également très soluble.

Le *sel d'argent* est anhydre ; on l'obtient par double décomposition sous forme d'un précipité volumineux (Röder).

Suivant Wislicenus, les deux acides crotoniques α et β, ainsi que leurs dérivés halogénés, font partie de combinaisons dans lesquelles les liaisons des atomes sont les mêmes, la différence résidant dans la position respective de ces atomes : dans l'acide solide, les groupements CH^3 et CO^2H sont orientés de manière à donner une symétrie plane, tandis que l'acide liquide doit posséder une symétrie centrale ou axiale, suivant les idées de van't Hoff :

Acide crotonique.	Acide isocrotonique.
H.C.CH³ ⠀⠀·· H.C.CO²H.	CH³.C.H ⠀⠀·· CH.CO²H.

Wislicenus donne à l'appui de cette manière de voir les deux raisons suivantes :

1° L'acide tétrolique, en fixant une molécule d'acide chlorhydrique, engendre l'acide β-chlorocrotonique qui, par substitution inverse, au moyen de l'amalgame de sodium, par exemple, se transforme en acide crotonique solide :

$$\underbrace{\begin{array}{c} C.CH^3 \\ \vdots \\ C.CO^2H \end{array}}_{\text{Acide tétrolique.}} + HCl = \underbrace{\begin{array}{c} Cl.C.CH^3 \\ \cdot\cdot \\ H.C.CO^2H. \end{array}}_{\text{Acide } \beta\text{-chlorocrotonique.}}$$

2° Avec les formules ci-dessus, on peut prévoir l'existence des quatre acides monochlorocrotoniques, actuellement connus :

1° H.C.CH³ / Cl.C.CO²H. — Acide α-chlorocrotonique (99°,2).

2° H.C.CH³ / CO²H.C.Cl. — Acide α-chloro-isocrotonique (66°,5).

3° Cl.C.CH³ / H.C.CO²H. — Acide β-chlorocrotonique (94°,5).

4° Cl.C.CH³ / CO²H.C.H. — Acide β-chlorocrotonique (59°,5).

Les acides 1 et 3, fusibles à 99°,2 et 99°,5, dérivent de l'acide solide, puis-

qu'ils lui donnent naissance par l'action de l'amalgame de sodium, tandis que les acides chlorés 2 et 4, traités de la même manière, fournissent de l'acide isocrotonique.

Acide α-chloro-isocrotonique.

Équiv... $C^8H^5ClO^4$.
Atom... $C^4H^5ClO^2$.

Suivant Wislicenus, lorsqu'on fait passer un courant rapide de chlore dans une dissolution sulfocarbonique d'acide crotonique solide, il se produit l'acide α-β-dichlorobutyrique solide, qui cristallise dans l'éther en grands prismes fusibles à 62°,5. En le neutralisant par la soude et en ajoutant encore le double de soude employée, il se produit, à froid, la réaction suivante :

$$C^8H^5NaCl^2O^4 + NaHO^2 = NaCl + H^2O^2 + C^8H^4NaO^4.$$

La liqueur acidifiée abandonne à l'éther l'acide α-chloro-isocrotonique, mélangé de l'acide α-chlorocrotonique ordinaire, si la température s'élève. D'ailleurs, on sépare facilement ces deux corps, en remarquant que le sel de potassium du second est à peine soluble dans l'alcool absolu, même à chaud, tandis que celui du premier est très soluble, à froid, dans ce dissolvant.

En faisant réagir le chlore sur l'acide isocrotonique liquide, il se fait un peu d'acide α-β-dichlorobutyrique solide, et surtout de l'acide iso-α-β-dichlorobutyrique liquide, qu'un excès de soude transforme, même à froid, en acide α-chlorocrotonique, fusible à 99 degrés. Il se fait, en même temps, de l'acide α-chlorisobutyrique, dont la proportion dépend de la quantité d'acide α-β-dichlorobutyrique solide contenu dans le mélange initial.

L'acide α-chlorisobutyrique cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 66-66°,5. Il est le plus soluble des quatre acides chlorocrotoniques.

Le *sel de potassium*, $C^8H^4KClO^4$, se dépose de sa solution dans l'alcool absolu chaud en aiguilles soyeuses, groupées concentriquement, tandis que le sel potassique de l'acide α-chlorocrotonique, dérivé du butylchloral, insoluble dans l'alcool absolu, se dépose, dans l'alcool à 80 degrés, en lamelles nacrées (Wislicenus).

Acide β-chloro-isocrotonique.

Équiv... $C^8H^5ClO^4$.
Atom... $C^4H^5ClO^2 = CH^2 : CCl.CH^2.CO^2H$.

Lorsqu'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur de l'éther éthyldiacétique, on obtient le chlorure de cet acide, accompagné d'un isomère et d'un liquide huileux. En distillant avec de la vapeur d'eau, il se forme deux acides chlorés isomériques. Le premier, qui est cristallisable et fusible à 94 degrés, n'est autre chose que l'acide chloré β, déjà décrit précédemment; il ne passe

que difficilement à la distillation avec la vapeur d'eau; le second, peu soluble, distille au contraire aisément dans ces conditions, ce qui permet de l'isoler.

Purifié par cristallisation dans l'eau, l'acide β-chloro-isocrotonique se présente sous forme de prismes obliques, fusibles à 59°,5, bouillant à 194°,8 (corr.); il ne se concrète qu'à 55°,5, et se sublime déjà à la température ordinaire. A la température de 7 degrés, il exige 76 parties d'eau pour se dissoudre; il est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther (Frölich). Vis-à-vis de l'alcoolate de soude et des lessives alcalines, il se comporte comme son isomère β; toutefois, une lessive faible de potasse ne le décompose que vers 120-130 degrés.

Le *β-chloro-isocrotonate de potassium*, $C^8H^4ClKO^4 + Aq$, cristallise en tables ou en aiguilles incolores, paraissant appartenir au système rhomboïdal. Il est très soluble, efflorescent dans l'air sec, hygroscopique à l'air humide.

Le *sel sodique*, qui possède la même formule, est en cristaux blancs nacrés, réunis en agrégations penniformes; il est également très soluble dans l'eau et même dans l'alcool.

Le *sel d'ammonium*, obtenu en ajoutant une solution d'acide dans de l'ammoniaque en excès, se dépose sous la cloche sulfurique en croûtes cristallines, blanches, constituant un sel acide ayant pour formule :

$$C^8H^4Cl(AzH^4)O^4.C^8H^5ClO^4 + H^2O^2.$$

Le *sel de baryum*, $C^8H^4ClBaO^4 + H^2O^2$, se dépose en prismes quadrangulaires, à faces terminales obliques; il est assez soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^8H^4ClCaO^4 + 3Aq$, est sous forme de prismes à quatre pans, généralement creux, transparents, mais devenant opaques dans l'air sec; il perd aisément son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Le *sel de magnésium*, $C^8H^4ClMgO^4 + 5Aq$, cristallise en tables incolores, transparentes, efflorescentes, très solubles, appartenant au système du prisme monoclinique.

Le *sel de nickel*, $C^8H^4ClNiO^4 + 3H^2O^2$, est en tables rhomboïdales, vertes, efflorescentes, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de cobalt*, qui cristallise aussi avec trois molécules d'eau, est en tables roses, brillantes, solubles dans l'eau, efflorescentes sous la cloche sulfurique, devenant dans ce dernier cas violettes ou bleues.

Le *sel manganeux*, $C^8H^4ClMnO^4 + H^2O^2$, est en tables rhomboïdales, incolores, brillantes, très solubles.

Le *sel de zinc*, $C^8H^4ClZnO^4 + 5Aq$, est en cristaux brillants, rhomboïdaux, assez solubles, non efflorescents.

Le *sel thalleux*, $C^8H^4ClTlO^4 + Aq$, se présente sous forme d'une poudre blanche, cristalline, ou en tables rhomboïdales allongées.

Le *sel de plomb*, $C^8H^4ClPbO^4 + 2H^2O^2$, est en aiguilles soyeuses, concentriques, peu solubles dans l'eau.

Le *sel cuivrique* se prépare en faisant bouillir le carbonate de cuivre avec un soluté de l'acide libre. Il est cristallin, très peu soluble dans l'eau. La liqueur, filtrée bouillante, abandonne deux espèces de cristaux : des prismes

rhomboïdaux bleus, et des cristaux d'un vert foncé, résultant de l'union d'un prisme tétragonal et d'une pyramide. Tandis que les premiers deviennent verts lorsqu'on les sèche à 88 degrés, les autres deviennent bleus par une ébullition prolongée dans l'eau : changements qui sont évidemment dus à l'eau de cristallisation. L'analyse des cristaux verts conduit à la formule suivante :

$$C^8H^4ClCuO^4 + 3\ Aq.$$

Le *sel de mercure* est un précipité blanc, fort peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition.

Le *sel d'argent*, $C^8H^4ClAgO^4$, est un précipité blanc, anhydre, à peine soluble dans l'eau froide. Le soluté bouillant le laisse déposer en lamelles nacrées, très altérables à la lumière.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^8H^5ClO^4)$, est un liquide oléagineux, bouillant à 142°,4, ayant pour densité 1,143 à 15 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^8H^5ClO^4)$, est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique et d'une saveur fraîche; il bout à 161°,4 (corr.); sa densité à 15 degrés est seulement de 1,113. Il est très peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il s'obtient tout de suite, comme le précédent, en éthérifiant par l'acide chlorhydrique une solution de l'acide libre dans l'alcool (Fröhlich).

Suivant Claus et Lischke, une molécule d'éther chlorisocrotonique et deux molécules de cyanure de potassium, en solution alcoolique, commencent à réagir à froid; on termine la réaction à l'ébullition, qu'on prolonge pendant deux heures environ, puis on saponifie par la potasse, ce qui fournit finalement de l'acide tricarballylique; en abandonnant à la température ordinaire le mélange pendant deux ou trois mois, et en saponifiant par un alcali, on obtient un mélange de deux acides fusibles à 16 degrés, qu'on peut séparer par cristallisation, ou par précipitation fractionnée au moyen du nitrate d'argent, les acides tricarballylique et itaconique.

III. — Acide méthacrylique.

Équiv... $C^8H^6O^4$.
Atom... $C^4H^6O^2 = CH^2 : C(CH^3).CO^2H$.

Il a été obenu, dès l'année 1865, par Frankland et Duppa en attaquant le diméthoxalate d'éthyle par le trichlorure de phosphore; pour compléter la réaction, on chauffe pendant quelques heures au réfrigérant ascendant, on isole ensuite un éther très mobile, à odeur de champignons moisis, possédant la composition d'un éther crotonique; en le saponifiant par la potasse alcoolique, on met l'acide en liberté.

Il prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide citrachloro ou mésabromopyrotartrique avec les alcalis. Prehn a fait voir que, dans cette décompo-

sition, l'acide qui prend naissance est identique avec celui de Frankland et Duppa :

$$C^{10}H^5BrNa^2O^8 = NaBr + C^2O^4 + C^8H^5NaO^4.$$

On l'obtient encore, à côté de l'acide oxyisobutyrique, lorsqu'on fait bouillir l'acide bromo-isobutyrique dans 15 parties d'eau (Thomson).

Suivant Kopp, il existe en petite quantité dans l'essence de camomille.

Pour le préparer, Fittig et Landolt traitent l'anhydride citraconique par de l'acide bromhydrique fumant et abandonnent pendant plusieurs jours le mélange à une basse température, ce qui fournit de l'acide citrabromopyrotartrique exempt d'acide mésaconique; on le fait bouillir avec une lessive de soude, on acidifie avec de l'acide sulfurique et on distille. Kolbe neutralise le produit distillé par le carbonate de sodium, évapore la solution et additionne le résidu d'acide chlorhydrique.

L'acide méthacrylique cristallise en longs prismes, fusibles à 16 degrés, bouillant à 160 degrés. Le produit distillé se trouble et laisse déposer une petite quantité d'une poudre amorphe, peu soluble dans l'eau.

Il est très soluble dans l'eau.

A la température ordinaire, l'hydrogène naissant le transforme en acide isobutyrique :

$$C^8H^6O^4 + H^2 = C^8H^8O^4.$$

A une température élevée, l'hydrate de potasse le dédouble en propionate et formiate de potassium, avec dégagement d'hydrogène (Frankland et Duppa) :

$$C^8H^6O^4 + 2KHO^2 = C^2HKO^4 + C^6H^5KO^4 + H^2.$$

Si l'on opère en présence d'un excès d'alcali, l'acide formique ne subsiste pas et il y a production d'acide oxalique, avec dégagement d'hydrogène.

L'une des propriétés caractéristiques de l'acide méthacrylique, c'est de se polymériser avec la plus grande facilité, sous les influences les plus diverses. A chaque distillation, par exemple, il y a polymérisation partielle, et elle devient complète lorsqu'on le chauffe en tubes scellés, à une température de 130 degrés. Dans ce dernier cas, on obtient une masse dure, d'un aspect porcelainé, faiblement acide, que l'eau froide gonfle d'abord, puis finit par dissoudre après un contact prolongé. Après filtration, il reste une matière gélatineuse, transparente, devenant blanche et cassante par la dessiccation, présentant une grande résistance à la plupart des réactifs (Fittig). Suivant Engelhorn, la même transformation a lieu à la température ordinaire, au contact de l'acide chlorhydrique. On obtient alors un produit qui ne fond pas et qui se décompose au-dessus de 300 degrés, en donnant une huile brune, exempte d'acide méthacrylique; il se dissout lentement dans les alcalis et le soluté est précipité par les acides; sa solution ammoniacale donne avec le chlorure de baryum un précipité gommeux, ayant pour formule :

$$(C^8H^4BaO^4)^n.$$

Lorsqu'on dissout l'acide méthacrylique, vers zéro, dans de l'acide bromhydrique, il se dépose bientôt un produit d'addition cristallisé, qui est de l'acide bromo-isobutyrique; avec l'acide iodhydrique, il y a formation d'acide iodo-isobutyrique (Fittig et Paul). Par réduction, ces dérivés fournissent de l'acide isobutyrique. Il est à noter que l'acide tend à se polymériser au contact de l'acide bromhydrique; pour éviter cette transformation isomérique, Engelhorn maintient le mélange vers zéro, l'hydracide étant en grand excès et en solution concentrée. Il ne forme alors que de l'acide β-isobromobutyrique, que la baryte dédouble en acides bromhydrique et métacrylique.

Les méthacrylates ont une grande tendance à perdre une partie de leur acide.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont gommeux et très solubles dans l'eau. Ils sont hydratés.

Le *sel de cuivre* est assez soluble.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, peu soluble.

Le *méthacrylate d'éthyle*, $C^4H^4(C^8H^6O^4)$, est un liquide dont l'odeur rappelle celle des champignons pourris.

Acide chlorométhacrylique.

Équiv... $C^8H^5BrO^4$.
Atom... $C^4H^5BrO^2$.

Il a été obtenu :

1° En faisant bouillir l'acide citradichloropyrotartrique avec une solution alcaline (Swarts) ;

2° En dirigeant un courant de chlore dans une solution aqueuse de citraconate de sodium ;

3° En attaquant par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique l'acide trichloro-isobutyrique (Gottlieb).

Il cristallise en longues aiguilles brillantes, incolores, fondant à 59 degrés, distillables dans un courant de vapeur d'eau.

Il s'unit directement au chlore pour reproduire l'acide trichloro-isobutyrique.

Le *chlorométhacrylate de potassium*, $C^8H^4ClKO^4 + H^2O^2$, est un corps opaque, cristallin (Morawski).

Le *sel de calcium*, $C^8H^4ClCaO^4 + 3\,Aq$, est en aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^8H^4ClBrO^4 + 2\,H^2O^2$, cristallise en longs prismes, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^8H^4ClPbO^4 + Aq$, est sous forme d'une poudre amorphe, qui se transforme avec le temps en petits cristaux opaques.

Le *sel d'argent*, $C^8H^4ClAgO^4$, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^8H^5ClO^4)$, bout à 155-158 degrés (M.).

Acide dichlorométhacrylique.

Équiv... $C^8H^4Cl^2O^4$.
Atom... $C^4H^4Cl^2O^2$.

Il a été préparé par Gottlieb en faisant bouillir l'acide trichloro-isobutyrique avec une lessive alcaline.

Il cristallise en longs prismes ou en fines aiguilles, fusibles à 64 degrés, bouillant à 215°,5. Il est très acide et corrode l'épiderme. L'amalgame de sodium le transforme en acide isobutyrique.

Le *sel de potassium*, $C^8H^3Cl^2KO^4 + Aq$, cristallise en rhomboèdres.

Le *sel sodique*, $C^8H^3Cl^2NaO^4 + H^2O^2$, est en aiguilles.

Le *sel de calcium*, $C^8H^3Cl^2CaO^4 + H^2O^2$, est en aiguilles, solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^8H^3Cl^2PbO^4 + Aq$, cristallise en aiguilles, fusibles à 100 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^8H^3Cl^2CuO^4$, est une poudre verte, peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*, $C^8H^3Cl^2AgO^4$, qui est sous forme d'une poudre amorphe, est susceptible de se déposer au sein de l'eau bouillante en longues aiguilles (Morawski).

Acides bromométhacryliques.

Équiv... $C^8H^5BrO^4$.
Atom... $C^4H^5BrO^2$.

L'acide monobromé peut se présenter sous plusieurs modifications isomériques.

1° On fait bouillir l'acide citra ou métadibromopyrotartrique avec une lessive alcaline ou des carbonates alcalins (Kékulé). On arrive au même résultat en faisant simplement bouillir ces acides avec de l'eau (Fittig et Krusemark) :

$$C^{10}H^6Br^2O^8 = C^2O^4 + HBr + C^8H^5BrO^4.$$

Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 62-63 degrés (Krusemark), à 65 degrés (Fittig), bouillant à 220-230 degrés (Cahours). Il possède une odeur butyrique. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. L'amalgame de sodium le transforme en acide isobutyrique (Swarts). Traité à 160-170 degrés par la potasse, il se dédouble en allylène, acide carbonique, formène et acides acétique et bromhydrique :

$$C^8H^5BrO^4 = C^2O^4 + C^6H^4 + HBr.$$
$$C^8H^5BrO^4 + 2H^2O^2 = C^2O^4 + C^2H^4 + C^4H^4O^4 + HBr.$$

Le *sel d'ammonium* est acide et répond à la formule :

$$C^8H^4Br(AzH^4)O^4 + C^8H^5BrO^4.$$

Le *sel de calcium*, $C^8H^4BrCaO^4 + 3\,Aq$, est assez soluble dans l'eau : 100 parties d'eau à 11 degrés en prennent 5,44 parties.

Le *sel de cuivre*, qui est basique, répond à la formule :

$$C^8H^4CuBrO^4 + CuHO^2.$$

Le *sel d'argent*, $C^8H^4AgBrO^4$, cristallise en fines aiguilles. Les atomistes attribuent à cet acide la composition suivante :

$$C^4H^5BrO^2 = CHBr : C(CH^3).CO^2H.$$

2° *Acide isobromométhacrylique* [$CH^2 : C(H^2Br).CO^2.H$]. — Il prend naissance en même temps que le précédent, lorsqu'on chauffe l'acide mésodibromopyrotartrique avec une lessive de soude; on sépare les deux acides en se fondant sur l'inégale solubilité des sels de calcium, celui de l'acide isobromé étant huit à neuf fois plus soluble que son isomère; en effet, 100 parties d'eau à 11 degrés en dissolvent 44,97 parties.

Il cristallise dans l'eau en lamelles brillantes, transparentes, fusibles à 65-66 degrés; il est beaucoup plus soluble que son isomère et donne facilement naissance à des dissolutions sursaturées. L'amalgame de sodium le transforme en acide isobutyrique.

Le brome est sans action à la température ordinaire; à 100 degrés, il y a formation d'acide tribromobutyrique, $C^8H^5Br^3O^4$, que les alcalis étendus transforment à l'ébullition en *acide dibromométhacrylique*, $C^8H^4Br^2O^4$. Ce dernier, qui cristallise en aiguilles soyeuses, fixe le brome pour donner de l'acide tétrabromobutyrique, $C^8H^4Br^4O^4$; enfin, celui-ci, traité à chaud par les alcalis, fournit de l'*acide tribromométhacrylique*, $C^8H^3Br^3O^4$, qui cristallise en aiguilles (Cahours).

IV. — Acide éthylène-acétique.

Équiv... $C^8H^6O^4 = C^4H^2(C^4H^4O^4)$.

Atom... $C^4H^6O^2 = \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \Big> CH.CO^2H$.

Obtenu par Perkin en chauffant à 210 degrés l'acide éthylène-malonique. Liquide huileux, peu soluble dans l'eau, bouillant à 188 degrés. On peut le

considérer comme un *acide triméthylène-carbonique*, en admettant avec Perkin l'existence d'un noyau triméthylénique :

$$C^{10}H^6O^8 = C^2O^4 + C^8H^6O^4,$$

$$\begin{array}{c} H^2C - CH^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH^2, \end{array}$$

dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le carboxyle (CO^2H).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES CROTONIQUES ET DE LEURS ISOMÈRES.

Alberti et Fittig. — Acides crotonique et isocrotonique. *Soc. chim.*, XXVIII, 83.
Amato et Paterno. — Synthèse de l'acide crotonique au moyen de l'aldéhyde et du chlorure d'éthylène. *Soc. chim.*, XIII, 155.
Autenrieth. — Sur les acides crotoniques substitués. *Soc. chim.*, XLIX, 139.
Balbiano. — Acide crotonique dérivé de l'éther chlorobutyrique. *Soc. chim.*, XXX, 356.
Beilstein et Wiegland. — Acide crotonique dérivé de l'acide β-oxybutyrique. *Soc. chim.* XLV, 412.
Bischoff et Guthzeit. — Acide β-méthyléthényltricarbonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 358.
Browne et Michael. — Sur l'isomérie des dérivés chlorés des acides crotoniques. *Soc. chim.* XLIX, 138.
Buchner. — Sur l'acide crotonique. *Répert. de pharm.*, XIX, 185.
Bulk. — Synthèse de l'acide crotonique par le cyanure d'allyle. *Soc. chim*., VII, 256.
Cahours. — Recherches sur les dérivés pyrogénés et l'acide citrique. *Ann. chim. et phys.*, LXVII, 129.
Claus. — Préparation de l'acide crotonique au moyen du cyanure d'allyle. *Soc. chim.*, III, 208.
Duppa et Frankland. — Acide méthacrylique. *Ann. chim. et phys.* [4], V, 502.
Erlenmeyer. — Acide bromacrylique. *Soc. chim.*, XXXVII, 13.
— Acides organiques halogénés et hydroxylés. *Soc. chim.*, XXXVII, 459.
Fittig. — Polymérisation de l'acide méthacrylique. *Soc. chim.* , XXXIV, 373.
Fittig et Landolt. — Fixation des hydracides sur les acides non saturés. *Soc. chim.*, XXVIII, 83.
— Acide bromométhacrylique. *Soc. chim.*, XXX, 43.
Fittig et Paul. — Acide méthacrylique. *Soc. chim.*, XXVI, 504.
Friedrich. — Acides crotoniques chlorés. *Soc. chim.*, XLI, 587.
Frölich. — Sels de l'acide crotonique. *Soc. chim.*, XII, 360.
Garzarolli-Thurnlak. — Sur l'acide trichlorobutyrique et l'acide dichlorocrotonique. *Soc. chim.*, XXVII, 413.
Geuther. — Acide chloré dérivé de l'acide éthyldiacétique. *Soc. chim.*, XVI, 108.
Geuther et Frölich. — Acides volatils du croton tiglium. *Soc. chim.*, XIII, 523.
Gottlieb. — Acide dichlorocrotonique. *Soc. chim.*, XXV, 566.
Hemilian. — Constitution des acides crotoniques isomériques. *Soc. chim.*, XXII, 147 et 182.
Homolka. — Produits de condensation des acides acétoniques. *Soc. chim.*, XLV, 467.
Judson. — Acide trichlorocrotonique. *Soc. chim.*, XIV, 392.
Kahlbaum. — Isomérie des acides crotoniques monochlorés. *Soc. chim.*, XXXIV, 488.
Kékulé. — Acides crotoniques solide et liquide. *Soc. chim.*, XII, 466.
— Condensations moléculaires. *Soc. chim.*, XIII, 524.
Kékulé et von Rath. — Propriétés de l'acide crotonique solide. *Soc. chim.*, XIV, 213.
Kolbe. — Acide méthacrylique. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXX, 369.
Komnenos. — Synthèse de l'acide crotonique. *Liebig's Ann. der Chem.*, 218, 149.
Körner et Grodzki. — Sur les acides organiques contenus dans le vinaigre. *Soc. chim.*, XXXII, 138.

Körner et Pinner. — Chloral crotonique et acide trichlorocrotonique. *Soc. chim.*, XVI, 287.
Körner et Will. — Acide crotonique dérivé du cyanure d'allyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CV, 12.
Krusemark. — Acides méthacryliques bromés. *Soc. chim.*, XXXVI, 369.
Lauber et Hell. — Formation de l'acide crotonique au moyen de l'éther monobromobutyrique. *Soc. chim.*, XXII, 363.
Lischke et Claus. — Action de CyK sur l'éther chloro-isocrotonique. *Soc. chim.*, XXXVII, 56.
Mélikoff. — Fixation de l'acide hypochloreux sur l'acide β-crotonique. *Soc. chim.*, XXXIX, 448; XLI, 311; XLIII, 115.
— Fixation de l'acide hypochloreux sur l'acide α. *Soc. chim.*, XLI, 651.
Michael et Norton. — Acide bromocrotonique. *Amer. journ. Chem.*, II, 15.
Morawski. — Action du chlore sur le citraconate de sodium. *Soc. chim.*, XXVI, 548 et 550.
Pelletier et Caventou. — Acides du croton tiglium. *Journ. pharm. et chim.*, IV, 289.
Perkin (W.). — Acide triméthylène-carbonique. *Deuts chem. Gesells.*, XVII, 57, et *Soc. chim.*, XLIII, 339.
Pinner. — Acide chlorotribromocrotonique. *Soc. chim.*, XXII, 179.
— Acide α-β-dibromocrotonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 667.
Prehn. — Acide crotonique dérivé de l'acide citraconique. *Soc. chim.*, XXIV, 199.
Michael et Pendleton. — Sur l'allo-isomérie de l'acide crotonique. *Soc. chim.*, L, 696.
Röder et Fittig. — Nouvel isomère de l'acide crotonique. *Soc. chim.*, XLII, 404; XLV, 387.
Sarnow. — Recherches sur l'acide monochlorocrotonique. *Soc. chim.*, XVI, 289; XVIII, 237.
— Acide monochlorocrotonique dérivé du chloral crotonique. *Soc. chim.*, XVIII, 237.
Schlippe. — Recherches sur l'huile de croton. *Ann. chim. et phys.* [3], LII, 496.
Stacewicz. — Synthèse de l'acide crotonique par l'acide chloracétique et le chloracétène. *Soc. chim.*, XII, 359.
Swarts. — Transformation de l'acide citrochloropyrotartrique en acide crotonique. *Soc. chim.*, IV, 318.
Wallach. — Acides chlorocrotoniques. *Deuts. chem. Gesells.*, 1529 (1877), et *Soc. chim.*, XXX, 128.
Wislicenus. — Transformation de l'acide β-oxybutyrique en acide crotonique. *Soc. chim.*, XIII, 149.
— Sur les dérivés chlorés des acides crotoniques. *Soc. chim.*, XLVIII, 513.
— Constitution géométrique des acides crotoniques et de leurs dérivés halogénés de substitution. *Soc. chim.*, II, 171 (1889).

III

ACIDES $C^{10}H^{8}O^{4}$.

HISTORIQUE.

Le premier de ces acides a été extrait de la racine d'angélique (*Angelica archangelica*, Ombell.) par M. Meyer et D. Zenner, dès l'année 1843. Il a été ensuite préparé plus commodément par Gerhardt, en 1848, au moyen de l'essence de camomille romaine et de la potasse caustique. Comme il se dégage de l'hydrogène dans cette réaction, Gerhardt avait admis que cette essence était constituée par un aldéhyde, l'aldéhyde angélique, accompagné d'un térébenthène $C^{20}H^{16}$. Mais les recherches récentes, notamment celles de Demarcay, de Fittig et de ses élèves, ont prouvé qu'elle est surtout formée par un mélange d'éthers, parmi lesquels dominent les butylangélique et amylangélique. Lorsqu'on l'attaque à chaud par la potasse caustique, on obtient non seulement de l'acide angélique, mais encore des eaux mères contenant les acides isobutyrique, méthacrylique et méthylcrotonique; toutefois, les deux premiers n'existent dans le mélange qu'en faibles proportions.

L'acide angélique a été retrouvé parmi les produits de décomposition de plusieurs principes immédiats, comme la peucédanine, la laserpitine; il en est de même sans doute avec beaucoup d'autres principes retirés des Ombellifères.

On connaît actuellement plusieurs acides isomériques répondant à la formule $C^{10}H^{8}O^{4}$:

1° L'acide angélique;
2° L'acide tiglique ou méthylcrotonique;
3° L'acide allylacétique;
4° L'acide de Pinner et Klein;
5° L'acide diméthylacrytique;
6° L'acide propylidenacétique;
7° L'acide tétraméthylencarboniqne ou triméthylenacétique.

I. — Acide angélique.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{4}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{2}$.

Syn. — *Acide sumbulique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

Gerhardt traite l'essence de camomille par de l'hydrate de potasse solide en excès. A une douce chaleur, il se produit une masse gélatineuse, puis en con-

tinuant à chauffer, il se dégage de l'hydrogène; à ce moment, on active le feu et la réaction se continue d'elle-même : le térébenthène se volatilise et il reste une masse solide composée surtout d'angélate de potassium, mélangé à l'excès d'alcali. En reprenant par l'eau, enlevant avec une pipette l'essence non attaquée et décomposant la solution par l'acide sulfurique étendu, l'acide angélique se sépare sous forme d'une couche huileuse, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline, si l'on n'a pas poussé trop loin l'action de la potasse, car cette dernière tend à décomposer l'acide angélique en acides propionique et acétique, et ces produits de décomposition entravent la cristallisation. Lorsque l'opération est bien conduite, 100 parties d'essence fournissent 20 parties d'acide angélique (Gerhardt).

Demarcay conseille de traiter l'essence par la moitié de son poids de potasse caustique en solution alcoolique; le mélange s'échauffe, et, après vingt-quatre heures, l'odeur de l'huile essentielle a complètement disparu. On chasse l'alcool par un courant de vapeur d'eau, qui entraîne également les alcools butylique et amylique, ainsi qu'une petite quantité de matière camphrée. Après refroidissement, il reste dans la cornue une couche aqueuse, surmontée d'un peu de matière résineuse qu'on sépare aisément. En ajoutant de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique, il se sépare une couche huileuse, qui se concrète ordinairement en une masse cristalline d'acide angélique; lorsqu'elle ne dépose que quelques cristaux ou qu'elle reste liquide, on la refroidit vers — 20 degrés : il se forme alors de gros cristaux d'acide angélique. L'eau mère retient encore beaucoup d'acide angélique, ainsi que les acides méthacrylique, méthylcrotonique et isobutyrique, ces deux derniers en petite proportion. Comme la séparation par distillation fractionnée est difficile, d'autant plus que, dans ces conditions, l'acide angélique se change partiellement en acide tiglique, Fittig et Köbig transforment le mélange en sels calciques en chauffant le liquide à 50-60 degrés; dans ces conditions, l'angélate de calcium seul se dépose. On peut ensuite mettre en liberté les acides méthacrylique, méthylcrotonique et isobutyrique, puis les séparer par distillation fractionnée.

L'extraction au moyen de la racine d'angélique n'est pas avantageuse, car le rendement est toujours faible et l'opération est difficile à conduire.

D'après Feldmann, le principe cristallisable du *Laserpitium latifolium*, la laserpitine, se dédouble par hydratation en laserol et acide angélique :

$$C^{48}H^{36}O^{14} + H^2O^2 = C^{28}H^{22}O^8 + 2\,C^{10}H^8O^4.$$

Pour opérer ce dédoublement, on ajoute une solution très concentrée de potasse à une solution alcoolique de laserpitine, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord se redissolve; après avoir chauffé au bain-marie pour chasser l'alcool, et neutralisé par l'acide sulfurique étendu, on sépare une résine brune par filtration et on distille : la vapeur d'eau entraîne l'acide angélique.

Suivant Wagner, on obtient de l'acide angélique et de l'orosélone lorsqu'on traite la *peucédanine* par une solution alcoolique de potasse. En répétant cette expérience, Hent n'a obtenu que de l'orosélone et de l'acide formique (1).

(1) G. Hent, *Liebig's Ann. der Chem.*, t. XXVI, p. 70.

En partant de l'acide oxyvalérianique, dérivé de l'allyldiméthylcarbinol, Saytzeff et Semlianitzine ont obtenu de l'acide angélique :

$$C^{10}H^{10}O^{6} - H^{2}O^{2} = C^{10}H^{8}O^{4}.$$

La déshydratation s'effectue par la méthode de Frankland, c'est-à-dire par l'action du protochlorure de phosphore sur l'éther oxyvalérianique.

Les atomistes ne sont pas d'accord sur la formule schématique de l'acide valérianique.

Schmidt, ayant trouvé que l'acide angélique présente dans ses réactions quelques analogies avec l'acide β-crotonique, a proposé la formule suivante :

$$C^{5}H^{8}O^{2} = CH^{2} : CH.\underset{\displaystyle CH^{3}.}{\underset{|}{C}}H.CO^{2}H$$

Suivant Demarcay, le schéma suivant :

$$CH^{3}.CH.\underset{\displaystyle CO^{2}H,}{\underset{|}{C}}H : CH^{2}$$

rend mieux compte de la facile transformation isomérique de l'acide angélique en acide méthylcrotonique et de son dédoublement par la potasse fondante.

Pour Frankland, l'acide angélique est de l'acide propylène-acétique :

$$\begin{array}{c} CH^{3}.CH.CH.CO^{2}H \\ \diagdown\diagup \\ CH^{2}. \end{array}$$

PROPRIÉTÉS.

L'acide angélique cristallise en prismes clinorhombiques, présentant des facettes hémiédriques (Demarcay). Il fond à 45-45°,5 et bout à 185 degrés (Kopp), et peut être distillé sans altération. Il possède une odeur caractéristique; sa saveur est acide et piquante. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses, l'essence de térébenthine; le soluté aqueux rougit le tournesol.

Par une ébullition prolongée, il se transforme en acide tiglique; la transformation est totale lorsqu'on le chauffe pendant dix heures à son point d'ébullition, au réfrigérant ascendant, ou encore à 300 degrés, en tubes scellés, pendant deux heures. La transformation est encore plus simple au moyen de l'acide sulfurique. En effet, ce dernier dissout l'acide à froid sans l'altérer, car une affusion d'eau suffit pour précipiter l'acide angélique; mais, si on chauffe le soluté à 100 degrés pendant deux ou trois heures, puis qu'on ajoute de l'eau, l'éther n'enlève plus que de l'acide tiglique, fusible à 64°,5.

Chauffé avec de la potasse caustique en excès, l'acide angélique se dédouble en acétate et propionate de potassium :

$$C^{10}H^{8}O^{4} + 2H^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{4} + H^{2}.$$

Traité à froid par une dissolution de permanganate de potassium, il se scinde en acide carbonique, aldéhyde et acide acétique; on observe, en outre, la production d'une petite quantité d'acides non volatils avec la vapeur d'eau, dont les sels de baryum sont solubles et amorphes (Beilstein et Wiegland). L'acide tiglique donne les mêmes produits d'oxydation :

$$C^{10}H^8O^4 + 2O^2 = C^2O^4 + 2C^4H^4O^2.$$

Chauffé pendant huit heures en vase clos, à 180-200 degrés, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, il se transforme complètement en acide valérianique (Ascher) :

$$C^{10}H^8O^4 + H^2 = C^{10}H^{10}O^4.$$

Tandis que l'amalgame de sodium est sans action sur lui, le brome s'y combine directement pour donner de l'acide dibromovalérianique, corps fusible vers 80 degrés, identique avec celui qu'on obtient en partant de l'acide tiglique (Demarcay); en effet, outre que les deux dérivés trouvés possèdent les mêmes caractères physiques, leur dissolution dans la potasse fournit un liquide huileux qui est du butylène monobromé, en même temps qu'il se forme de l'acide carbonique :

$$C^{10}H^8Br^2O^4 = C^2O^4 + HBr + C^8H^7Br.$$

D'ailleurs, en soumettant à la distillation l'acide angélique bibromé, on obtient de l'acide tiglique (D.).

L'acide angélique fixe l'acide bromhydrique saturé à zéro pour engendrer de l'acide bromovalérianique, $C^{10}H^9BrO^4$ (Pagensteger); avec l'acide iodhydrique, Schmidt a obtenu un dérivé iodé, $C^{10}H^9IO^4$, fusible à 46 degrés, tandis que le dérivé correspondant de l'acide méthylcrotonique ne fond qu'à 86°,5; mais ces deux acides donnent par réduction, au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, un seul et même corps, qui paraît être l'acide méthyléthylacétique. En versant une dissolution neutre de nitrate d'argent sur les deux acides iodés, il se dégage de l'acide carbonique et tout l'iode est éliminé à l'état d'iodure d'argent. En séparant ce dernier par filtration et en agitant la liqueur avec de l'éther, on obtient dans les deux cas un acide fusible à 64 degrés : l'acide angélique s'est donc transformé intégralement en acide méthylcrotonique dans une réaction qui s'est effectuée à la température ordinaire. D'ailleurs, suivant Schmidt, cette transformation isomérique paraît susceptible de s'opérer seulement sous l'influence du temps, cet auteur ayant observé ce fait sur un échantillon d'acide angélique conservé pendant plusieurs années.

Les angélates ont été étudiés par Meyer, Zenner, Kopp.

L'*angélate d'ammonium*, $C^{10}H^7(AzH^4)O^4$, est un sel soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'*angélate de potassium*, $C^{10}H^7KO^4$, est en paillettes brillantes, d'aspect gras, très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool.

L'*angélate de sodium* est cristallisable, déliquescent, soluble dans l'alcool.

L'angélate de calcium, $C^{10}H^7CaO^4 + H^2O^2$, cristallise en lamelles brillantes qui perdent à 100 degrés leur eau de cristallisation. A 17 degrés, 100 parties d'eau contiennent 23 parties de sel anhydre; chauffée à 60-70 degrés, une solution concentrée se fond en masse, et redevient limpide par le refroidissement.

L'angélate de barym, $C^{10}H^7BaO^4 + 9Aq$, est assez soluble dans l'eau (Kopp).

L'angélate de plomb, $C^{10}H^7PbO^4$, se prépare par double décomposition avec un sel alcalin et un sel de plomb. C'est un précipité blanc, soluble dans l'eau chaude, qui se dépose par le refroidissement en mamelons anhydres. Il fond à une douce chaleur en une masse demi-transparente, mais en dégageant des vapeurs acides. A l'évaporation, sa solution laisse séparer un sous-sel en lamelles, tandis qu'une partie de l'acide angélique est entraînée par la vapeur d'eau.

L'angélate de cuivre est un précipité blanc bleuâtre, exigeant beaucoup d'eau pour se dissoudre.

L'angélate de fer se présente sous la forme d'un précipité couleur de chair; on l'obtient par double décomposition avec les sels ferriques.

Angélate de mercure. — Les angélates alcalins ne précipitent pas par les sels mercuriques. Avec le nitrate mercureux, ils donnent un précipité blanc.

Angélate d'argent, $C^{10}H^7AgO^4$. — Lorsqu'on verse dans un angélate alcalin du nitrate d'argent, il se fait un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau, peu stable, car il donne bientôt de l'argent métallique.

On peut aussi dissoudre l'oxyde d'argent dans une solution chaude d'acide angélique; concentré à une douce chaleur, le liquide laisse déposer de petits cristaux anhydres, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il ne faut pas saturer complètement, car l'évaporation du sel neutre dégage de l'acide et on n'obtient plus qu'un sous-sel cristallisé en lamelles.

L'éther éthylangélique, $C^4H^4(C^{10}H^8O^4)$, est un liquide bouillant à 141°,5, ayant pour densité 0,9347 à zéro (B. et W.).

L'éther isobutyrique, $C^8H^8(C^{10}H^8O^4)$, bout à 177-177°,5 (Köbig).

L'éther iso-amylique, $C^{10}H^{10}(C^{10}H^8O^4)$, n'entre en ébullition qu'à 200-201 degrés (K.).

L'angélanilide (phényl-angélamide) a été obtenu par Chiozza en faisant réagir l'anhydride angélique sur l'aniline. Il cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans l'eau bouillante.

ANHYDRIDES ANGÉLIQUES.

1° *Acide angélique anhydre ou anhydride angélique.*

Équiv... $C^{20}H^{14}O^6 = C^{10}H^6O^2(C^{10}H^8O^4)$.

Atom... $C^{10}H^{14}O^3 = \left.\begin{matrix} C^5H^7O \\ C^5H^7O \end{matrix}\right\} O.$

Il a été préparé par Chiozza en faisant réagir 1 partie d'oxychlorure de phosphore sur 6 parties d'angélate de potassium desséché. La réaction s'effectue

spontanément, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Il se forme une huile odorante, mélangée à des sels potassiques provenant de la décomposition de l'oxychlorure; on enlève ces sels et l'acide libre au moyen d'une dissolution faible de carbonate de potassium. On dissout le résidu dans l'éther, on ajoute du chlorure de calcium fondu et on évapore.

L'anhydride angélique, ainsi préparé, est sous forme d'un liquide huileux, incolore, neutre, plus lourd que l'eau, ayant une odeur spéciale, sans analogie avec celle de l'acide angélique; il conserve sa fluidité dans un mélange réfrigérant. L'eau ne l'acidifie qu'avec lenteur; il tombe au fond de ce liquide et on peut le conserver ainsi pendant plusieurs mois sans qu'il se dépose de cristaux.

Soumis à la distillation, il passe en grande partie vers 280 degrés; vers la fin de l'opération, le résidu devient très odorant, se fonce de plus en plus et il reste dans la cornue une matière charbonneuse. Le liquide distillé contient de l'acide hydraté, car on observe la formation de cristaux d'acide angélique dans le col de la cornue; en le traitant par une solution de carbonate sodique et en agitant avec de l'éther, celui-ci abandonne à l'évaporation un produit parfaitement neutre, mais doué d'une odeur de menthe poivrée.

Les lessives alcalines transforment à chaud l'anhydride en angélates alcalins; lorsqu'on le chauffe avec un petit fragment de potasse caustique, on observe une réaction acide et un dégagement d'acide angélique. Une solution ammoniacale le rend butyreux avant de le dissoudre complètement. Au contact de l'aniline, il s'échauffe et il se dépose des cristaux d'angélanilide.

2° *Acide acéto-angélique anhydre.*

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{6} = C^{10}H^{6}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})$.

Atom... $C^{7}H^{10}O^{3} = \left.\begin{matrix} C^{5}H^{7}O \\ C^{2}H^{3}O \end{matrix}\right\} O$.

SYN. — *Angélate d'acétyle, Acétate d'angélyle.*

Obtenu par Chiozza en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'angélate de potassium.

Huile neutre, assez fluide, plus pesante que l'eau, dont l'odeur pénétrante rappelle celle de l'anhydride angélique.

L'eau ne l'acidifie que lentement, mais les lessives alcalines donnent aisément un mélange d'acétate et d'angélate.

3° *Anhydride angélo-benzoïque.*

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{6} = C^{10}H^{6}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.

Atom... $C^{12}H^{12}O^{3} = \left.\begin{matrix} C^{5}H^{7}O \\ C^{7}H^{5}O \end{matrix}\right\} O$.

SYN. — *Acide angélobenzoïque anhydre, Angélate de benzoyle* ou *Benzoate d'angélyle.*

On l'obtient en chauffant légèrement du chlorure benzoïque avec de l'angélate de potassium.

Huile neutre, liquide, plus pesante que l'eau; son odeur rappelle celle de l'anhydride angélique, mais elle dégage à chaud des vapeurs beaucoup plus âcres. Dans un mélange de glace et de sel marin, elle s'épaissit notablement, sans cristalliser (Chiozza).

II. — Acide tiglique.

Équiv... $C^{10}H^8O^4 = C^{10}H^5(C^2H^3)O^4$.
Atom... $C^5H^{10}O^2 = CH^3.CH : C(CH^3).CO^2H$.

Syn. — *Acide méthylcrotonique, Acide cévadique.*

Il existe dans l'huile de croton tiglium à l'état de glycéride, en compagnie d'acides gras (Schlippe), notamment des acides laurique et myristique (Geuther, Frölich), ainsi que des acides gras inférieurs (Berendes). On le trouve à l'état d'éther amylique dans l'essence de camomille (Köbig). Il prend naissance aux dépens de son isomère, l'acide angélique, sous l'influence de la chaleur ou de l'acide sulfurique (Demarcay), ou encore, en réduisant par l'amalgame de sodium le produit d'addition du brome avec l'acide angélique. Rohrbeck l'a obtenu en soumettant à la distillation l'acide α-méthyl-β-oxybutyrique, dérivé de l'éther méthylacéto-acétique, et Rücker, en attaquant cet acide par l'acide iodhydrique, à une température de 110 degrés :

$$C^{10}H^{10}O^6 = C^{10}H^8O^4 + H^2O^2.$$

D'après Luff et Wright, la cévadine ou vératrine cristallisable de Merck fournit à la saponification de la *cévine* et de l'acide tiglique :

$$C^{64}H^{49}AzO^{18} + H^2O^2 = C^{10}H^8O^4 + C^{54}H^{43}AzO^{16}.$$

En faisant réagir le trichlorure de phosphore sur l'éthométhoxalate d'éthyle, Frankland et Duppa ont obtenu de l'éther méthylcrotonique, corps que la potasse alcoolique dédouble en alcool et en acide méthylcrotonique :

$$C^4H^4(C^{10}H^{10}O^6) = H^2O^2 + C^4H^4(C^{10}H^8O^4).$$

En étudiant comparativement les propriétés de cet acide et celles de l'acide tiglique, Berendes a démontré l'identité de ces deux corps.

Suivant Herzig, le gaïol, obtenu dans la distillation sèche de la résine de gaïac, se comporte comme un aldéhyde tiglique : au contact de l'air, il s'oxyde et se transforme en cristaux fusibles à 62-63 degrés, présentant toutes les propriétés de l'acide tiglique.

Enfin, d'après Kulz, la laserpitine est dédoublée par l'acide chlorhydrique bouillant en lasérol et acide méthylcrotonique, tandis que l'acide sulfurique bouillant, étendu au cinquième, donne de l'acide angélique et du lasérol, dernier dédoublement qui s'opère, comme l'a vu Feldmann, sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse; la potasse fondante, au contraire, ne fournit que

du lasérol et de l'acide méthylcrotonique. Tous ces faits s'expliquent en se rappelant avec quelle facilité l'acide angélique se convertit en acide méthylcrotonique.

Kulz admet que le lasérol a pour formule $C^{40}H^{30}O^{10}$, et que la laserpitine se dédouble par hydratation d'après la formule suivante :

$$2C^{30}H^{22}O^{8} + H^{2}O^{2} = C^{40}H^{30}O^{10} + 2C^{10}H^{8}O^{4}.$$

L'acide tiglique cristallise dans le système triclinique en tablettes, fusibles à 62 degrés (Fittig), à 62°,5 (Rücker), à 64 degrés (Schmidt). Il bout à 196-197 degrés (Berendes), à 198°,5 (Kopp). Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante. L'amalgame de sodium est sans action sur lui.

Comme l'acide angélique, il donne avec le brome de l'acide dibromovalérique (dibromométhyléthylacétique). L'acide iodhydrique le transforme en acide iodovalérique, fusible à 86°,5, lequel régénère par réduction l'acide méthyléthylacétique.

Fondu avec la potasse caustique, il se scinde en acides propionique et acétique :

$$C^{10}H^{8}O^{4} + 2KHO^{2} = C^{6}H^{5}KO^{4} + C^{4}H^{3}KO^{4}.$$

Le permanganate de potassium le transforme à froid en acide carbonique et en aldéhyde éthylique (Beilstein et Wiegland).

Ses sels ont été étudiés par Kopp, Berendes, Miller et Schmidt.

Le *sel de potassium*, $C^{10}H^{7}KO^{4}$, cristallise en fines aiguilles.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^{7}CaO^{4} + 3Aq$, retient seulement trois équivalents d'eau. 100 parties d'eau à 47 degrés dissolvent 6,05 de sel. Il est très soluble dans l'eau chaude, ce qui le différencie de l'angélate de calcium.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{7}BaO^{4} + 2H^{2}O^{2}$, est en petits prismes qui perdent leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique. 100 parties d'eau à 16 degrés en prennent 15,6 parties.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{7}AgO^{4}$, est sous forme d'un précipité susceptible de cristalliser dans l'eau chaude. Il est moins soluble que l'angélate d'argent.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{10}H^{8}O^{4})$, bout à 156 degrés (corr.) et sa densité à 21 degrés est de 0,926 (Frölich et Geuther); d'après Beilstein et Wiegland, il bout à 155 degrés et sa densité à zéro est de 0,9425.

L'*éther iso-amylique*, $C^{10}H^{10}(C^{10}H^{8}O^{4})$, bout à 204-205 degrés (Köbig).

Acide chlorotiglique.

Équiv... $C^{10}H^{7}ClO^{4}$.
Atom... $C^{5}H^{7}ClO^{2} = CH^{3}.CCl : C(CH^{3}).CO^{2}H$.

Syn. — *Acide chlorométhylcrotonique.*

Demarcay a obtenu un acide chloré de l'acide tiglique en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'éther méthylacétylacétique et en saponifiant le

produit formé par la potasse alcoolique. Rücker est arrivé au même résultat par un procédé semblable. Plus récemment, Otto et Beckurts ont préparé ce dérivé en faisant bouillir le dichloradipate d'argent avec de l'eau; ce sel se dédouble alors en chlorure d'argent, acide carbonique et chlorotiglate d'argent :

$$C^{12}H^{6}Cl^{2}Ag^{2}O^{8} = AgCl + C^{2}O^{4} + C^{10}H^{7}ClAgO^{4}.$$

On arrive au même résultat en chauffant l'acide dichloradipique avec la potasse alcoolique :

$$C^{12}H^{8}Cl^{2}O^{8} + HKHO^{2} = KCl + C^{2}K^{2}O^{6} + 3H^{2}O^{2} + C^{10}H^{6}ClKO^{4}.$$

L'acide chlorotiglique cristallise dans l'eau en grosses aiguilles, fusibles à 67 degrés (Demarcay), à 68-69 degrés (O. et B.), à 69°,5 (Rücker). Il bout, presque sans altération, à 209-210 degrés. Au-dessus de son point de fusion, il émet des vapeurs irritantes (R.); il distille facilement avec la vapeur d'eau. L'eau bouillante le dissout et l'abandonne par le refroidissement en lamelles étroites; il est très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

L'amalgame de sodium est sans action sur lui. Traité par l'acide sulfurique, il dégage de l'acide chlorhydrique et il se fait un acide sulfoconjugué dont le sel de baryum se dédouble à l'ébullition en gaz carbonique et carbonate de baryum. Vers 65 degrés, il est attaqué par le brome avec production d'acide bromhydrique. Chauffé à 140 degrés avec un excès d'alcali, il se scinde nettement en gaz carbonique et butylène monochloré :

$$C^{10}H^{7}ClO^{4} = C^{2}O^{4} + C^{8}H^{7}Cl.$$

D'après Friedrich, à cette température, la potasse aqueuse, en solution concentrée, fournit du gaz carbonique et du méthyléthylacétone; une solution étendue est sans action.

Le *chlorométhylcrotonate de sodium*, $C^{10}H^{6}ClNaO^{4}$, est un sel cristallisable, déliquescent (Rücker).

Le *sel de magnésium*, $C^{10}H^{6}ClMgO^{4} + H^{2}O^{2}$, est une masse cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool (R.).

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{6}BaClO^{4}$, se présente sous forme de cristaux hygroscopiques.

Le *sel de zinc*, $C^{10}H^{6}ZnClO^{4} + 3Aq$, est en lamelles minces, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Friedrich).

Le *sel d'argent* est sous forme d'une poudre incolore, peu altérable à la lumière.

L'*éther éthylique*, $C^{10}H^{4}(C^{10}H^{8}O^{4})$, est un liquide huileux, bouillant à 173-175 degrés (Rücker), à 178-180 degrés (Demarcay).

III. — Acide allylacétique.

Équiv... $C^{10}H^8O^4 = C^4H^3(C^6H^5)O^4$.
Atom... $C^5H^8O^2 = CH^2 : CH.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Il a été obtenu par Zeidler en chauffant l'éther allylacéto-acétique avec de l'éthylate de sodium sec, à une température de 150 degrés, ce qui fournit de l'allylacétate d'éthyle qu'on saponifie pour mettre l'acide en liberté.

D'après Conrad et Bischoff, on obtient le même corps en chauffant l'acide allylmalonique :

$$C^{12}H^8O^8 = C^2O^4 + C^{10}H^8O^4.$$

Pour le préparer, Messerschmidt a utilisé la méthode indiquée par Conrad et Limpach pour obtenir les éthers acéto-acétiques substitués. On dissout du sodium dans l'alcool absolu, on ajoute l'éther acéto-acétique, puis l'iodure alcoolique.

Kraemer et Grodzki ont signalé dans le vinaigre de bois brut la présence d'un acide angélique liquide, sans doute l'acide allylacétique.

L'acide allylacétique est encore liquide à — 18 degrés. Il bout à 187-189 degrés (M.). Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; son odeur rappelle celle de l'acide valérique. Il n'est pas attaqué par l'amalgame de sodium. A l'oxydation, il donne les acides formique et succinique.

L'acide bromhydrique concentré le dissout, avec une légère élévation de température et production d'un *acide bromovalérique*, $C^{10}H^9BrO^4$, que l'amalgame de sodium transforme en acide valérique normal.

Il s'unit aisément au brome en présence du sulfure de carbone pour donner un acide dibromovalérique, $C^{10}H^8Br^2O^4$; ce produit d'addition, fusible à 57-58 degrés, est-il traité par l'amalgame de sodium, l'acide allylacétique est régénéré, sans production d'acide valérianique.

Le *sel de potassium*, $C^{10}H^7KO^4$, cristallise en écailles très solubles dans l'eau, déliquescentes.

Les sels alcalins ne sont pas précipités par les persels de fer, ce qui différencie l'acide allylacétique de l'acide angélique.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^7CaO^4 + H^2O^2$, est en lamelles solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^7BaO^4 + H^2O^2$, cristallise très bien avec une molécule d'eau (Reboul).

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^7AgO^4$, est un précipité volumineux, susceptible de cristalliser en aiguilles dans l'eau bouillante.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{10}H^8O^4)$, bout à 142-144 degrés (Zeidler).

IV. — Acide angélique de Pinner et Klein.

Équiv... $C^{10}H^8O^4$.
Atom... $C^5H^8O^2 = CH^3.CH : CH.CH^2.CO^2H$ (?).

L'acide trichloroxyvalérique ou valérolactique chloré, $C^{10}H^7Cl^3O^6$, résulte de la réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le chloral butylcyanhydrique de Pinner et Bischoff. Cet acide, réduit par le zinc, fournit l'*acide angélolactique chloré*, $C^{10}H^7ClO^6$, que le perchlorure de phosphore transforme en un composé qui possède la composition d'un *acide angélique dichloré :*

$$C^{10}H^7ClO^6 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^{10}H^6Cl^2O^4.$$

En réduisant ce dérivé chloré par le zinc et l'acide chlorhydrique, en présence de l'alcool, on obtient l'éther éthylique d'un *acide monochlorangélique*, $C^4H^4(C^{10}H^7ClO^4)$. L'acide libre est cristallisable, fusible à 103 degrés, peu soluble dans la benzine (Pinner et Klein).

L'acide angélique bichloré est au contraire un liquide huileux, dont le sel de baryum est amorphe et résinoïde.

L'étude de ces corps est incomplète.

V. — Acide diméthylacrylique.

Équiv... $C^{10}H^8O^4 = C^6H^2(C^2H^3)^2O^4$.
Atom... $C^5H^{10}O^2 = (CH^3)^2.C : CH.CO^2H$.

En oxydant l'acide valérianique par le permanganate de potassium, Neubauer a cru obtenir de l'acide angélique. Répétant cette expérience, Miller a obtenu, en effet, un acide présentant la composition de l'acide angélique, mais n'entrant en fusion qu'à 69°,5, ce qui lui fit supposer qu'il avait entre les mains l'acide méthylcrotonique de Frankland et Duppa, fusible à 62°,5. En réalité, il s'agissait d'un isomère qui a été ensuite préparé :

1° Par Semlianitzin et Saytzew, en déshydratant par le trichlorure de phosphore l'acide β-oxyisobutylformique (acide oxyvalérique), qu'on obtient en oxydant l'allyldiméthylcarbinol :

$$C^{10}H^{10}O^6 - H^2O^2 = C^{10}H^8O^4;$$

2° Par Duvillier, en attaquant par l'éthylate de sodium, dissous dans l'alcool absolu, le bromo-isovalérate d'éthyle; il se forme de l'éthyliso-oxyvalérate d'éthyle, du bromure de sodium, de l'alcool et du diméthylacrylate d'éthyle :

$$C^4H^4(C^{10}H^9BrO^4) + C^4H^5NaO^2 = NaBr + C^4H^6O^2 + C^4H^4(C^{10}H^8O^4).$$

Après quelques heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, on distille l'alcool, et l'éther qui se sépare, après une affusion d'eau, est purifié par distil-

lation fractionnée; on le saponifie par une dissolution alcoolique de potasse caustique;

3° Par Gorbow et Kessler, en attaquant par l'iodoforme l'isobutylate de sodium, ce qui donne de l'iodure de méthylène et de l'acide diméthylacrylique, fusible à 70 degrés. Il y a, en outre, formation d'acides gras saturés;

4° En distillant l'acide β-diméthyléthylénolactique avec l'acide sulfurique dilué; on le purifie en passant par le sel de zinc (Ustinow).

L'acide diméthylacrylique, obtenu en faisant réagir l'éthylate de sodium sur le bromo-isovalérate d'éthyle, est identique avec l'acide que Neubauer a préparé en oxydant avec le permanganate l'acide valérianique provenant de l'alcool amylique de fermentation, et dont Miller a démontré l'identité avec celui qu'on prépare au moyen de l'acide isobutylformique (acide valérique inactif), formé synthétiquement à l'aide du cyanure d'isobutyle, en suivant les indications d'Erlenmeyer et Hell, de Schmidt et Sachtleben.

Toutefois, d'après Miller, il ne prend pas naissance par l'oxydation directe de l'acide valérianique : il y a production d'un acide oxyisovalérique, qu'on peut isoler, et qui se déshydrate ensuite.

En résumé, l'acide diméthylacrylique a été obtenu synthétiquement par quatre procédés qui sont complètement différents.

Il cristallise dans l'eau en prismes monocliniques, sublimables en aiguilles, fusibles à 69°,5-70 degrés (M.), bouillant à 195 degrés (Cr. et K.). Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de sodium*, $C^{10}H^7NaO^4$, est en agrégats blancs, non transparents, formés d'aiguilles microscopiques très solubles dans l'eau et dans l'acool (Ustinow).

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^7CaO^4$, est en longues aiguilles, soyeuses, rhombiques, très solubles dans l'eau; son soluté alcoolique l'abandonne par évaporation à l'état gommeux (U.).

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^7BaO^4 + H^2O^2$, cristallise en fines aiguilles, groupées en mamelons (Miller).

Le *sel de zinc*, $C^{10}H^7ZnO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles groupées en étoiles, peu solubles dans l'eau (U.).

Le *sel de cuivre*, $C^{10}H^7CuO^4 + H^2O^2$, est formé de lamelles rhomboïdales, d'un vert-émeraude, très peu solubles dans l'eau (Hausshoffer).

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^7PbO^4 + Aq$, se présente sous forme de longues lamelles, soyeuses, très solubles dans l'eau (U.).

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^7AzO^4$, est un sel anhydre, formé de petits cristaux gris, assez solubles dans l'eau bouillante (U.).

Enfin, le *dérivé dibromé*, $C^{10}H^8Br^2O^4$; en atomes :

$$C^5H^8Br^2O^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CBr.CHBr.CO^2H,$$

est un produit d'addition solide, cristallisable dans l'éther, fusible à 105-106 degrés (Ustinow).

VI. — Acide propylidénacétique.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{4}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{2} = CH^{3}.CH^{2}.CH : CH.CO^{2}H$.

Obtenu par Komnenos, en chauffant au bain-marie, pendant quinze à dix-huit heures, un mélange à parties égales d'acide malonique, d'aldéhyde propylique et d'acide acétique. Il se forme en même temps de l'acide propylidène-diacétique.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur crotonique, peu soluble dans l'eau, encore liquide à — 15 degrés. Il bout à 194-198 degrés; sa densité à 15 degrés est égale à 0,9922.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{7}AgO^{4}$, est un précipité peu soluble.

VII. — Acide tétraméthylencarbonique.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{4}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{2} = CH^{2}\left\langle {CH^{2} \atop CH^{2}} \right\rangle CH.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide triméthylenacétique.*

Ce dérivé a été obtenu par W.-H. Perkin, en prenant pour point de départ l'acide tétraméthylène-dicarbonique, dont on obtient l'éther en chauffant au bain-marie un mélange de sodium, d'éther malonique et de bromure de triméthylène. La réaction terminée, on reprend par l'éther, on lave la solution éthérée, on évapore et on distille, de manière à recueillir ce qui passe à 223-225 degrés. C'est l'éther tétraméthylène-dicarbonique. Saponifié par la potasse alcoolique, il fournit un liquide huileux qui cristallise dans la benzine en prismes, fusibles à 154-156 degrés. Maintenu pendant quelques instants à une température de 210 degrés, il dégage de l'acide carbonique et se transforme en acide tétraméthylène-monocarbonique :

$$C^{12}H^{8}O^{7} = C^{2}O^{4} + C^{10}H^{8}O^{4}.$$

Cet acide passe lui-même à la distillation. Il possède une odeur butyrique, bout à 193-195 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^{7}CaO^{2}$, est très soluble dans l'eau; sa solution aqueuse l'abandonne dans le vide en aiguilles anhydres.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{7}AgO^{4}$, est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE ANGÉLIQUE ET DE SES ISOMÈRES.

Ascher. — Transformation de l'acide angélique en acide valérianique. *Soc. chim.*, XIII, 436.
Beckurts et Otto. — Transformation de l'acide dichloradipique en acide chlorotiglique. *Soc. chim.*, XXXII, 150.

BEILSTEIN et WIEGLAND. — Essence d'angélique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 473.
— Acides angélique et tiglique. *Soc. chim.*, XLV, 444.
BERENDES. — Identité des acides tiglique et méthylcrotonique. *Soc. chim.*, XXIX, 157.
BRIMMER. — Sur les principes de la racine d'angélique. *Soc. chim.*, XXVI, 468.
BUCHNER. — Sur la racine d'angélique. *Rep. für Pharm.*, LXXVI, 161 (1843).
CHIOZZA. — Anhydride angélique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIX, 210.
CONRAD et BISCHOFF. — Sur l'éther malonique comme moyen de synthèse : acide allylacétique. *Soc. chim.*, XXXV, 241.
DEMARÇAY. — Sur le bibromure de l'acide angélique. *Compt. rend.*, LXXX, 1400.
— Sur l'acide angélique et sa transformation en acide méthylcrotonique. *Compt. rend.*, LXXXIII, 906; *Soc. chim.*, XXVIII, 21.
DUPPA et FRANKLAND. — Recherches sur les acides de la série acrylique : acide méthylcrotonique. *Ann. chim. et phys.* [4], V, 504.
DUVILLIER. — Nouveau mode de formation de l'acide diméthylacrylique. *Ann. chim. et phys.*, XIX, 428.
FELDMANN. — Transformation de la laserpitine en lasérol et acide angélique. *Soc. chim.*, V, 457.
FITTIG et KÖBIG. — Éthers de l'acide angélique. *Soc. chim.*, XXX, 41.
FITTIG et KOPP. — Sur les acides de l'essence de camomille romaine. *Soc. chim.*, XXVIII, 20.
FRIEDRICH. — Décomposition par les alcalis des acides crotoniques monosubstitués. *Soc. chim.*, XXXVII, 462.
FRÖLICH et GEUTHER. — Acides volatils de l'huile de croton : acide tiglique. *Soc. chim.*, XIII, 523.
GERHARDT. — Essence de camomille : acide angélique. *Soc. chim.*, XXIV, 97.
GORBOFF et KESSLER. — Action de l'iodoforme sur l'isobutyrate de calcium : acide diméthylacrylique. *Soc. chim.*, XL, 191.
HERZIG. — Transformation du gaïol en acide tiglique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 252.
ISEMBECK. — Acide bromangélique. *Deuts. chem. Gessels.*, X, 516; *Soc. chim.*, XXX, 42.
JAFFÉ. — Acide angélique bibromé. *Soc. chim.*, III, 190; V, 452.
KOMNENOS. — Action des aldéhydes sur l'acide malonique. *Soc. chim.*, XL, 470.
KRAEMER et GRODZKI. — Présence de l'acide angélique dans le vinaigre de bois brut. *Soc. chim.*, XXXII, 140.
KULZ. — Sur la laserpitine. *Soc. chim.*, XL, 244.
LUFF et WRIGHT. — Acide cévadique. *Soc. chim.*, XXXIV, 62.
MESSERSCHMIDT. — Acide allylacétique. *Soc. chim.*, XXXVII, 136.
MEYER et ZENNER. — Découverte de l'acide angélique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LV, 317.
MILLER. — Acide méthylcrotonique. *Soc. chim.*, XXX, 265.
NAUDIN. — Essence de racine d'angélique. *Soc. chim.*, XXXIX, 406.
NEUBAUER. — Acide angélique dérivé par oxydation de l'acide valérique. *Ann. der Chem.*, CVI, 63.
PERKIN (W.-A.). — Action du bromure de triméthylène sur l'éther acéto-acétique. *Soc. chim.*, XL, 46; XLII, 27.
PINNER et KLEIN. — Chloral butylcyanhydrique : acides chlorangéliques. *Soc. chim.*, XXXII, 145.
REBOUL. — Acide allyl et diallylacétique. *Soc. chim.*, XXIX, 227.
REINSCH. — Acide angélique. *Jahresb. für prakt. Pharm.*, VII, 79; XI, 217; XVI, 12.
RÜCHER. — Acide méthylcrotonique. *Soc. chim.*, XXX, 265.
SCHIMPER. — Préparation de l'acide angélique. *Jahresb. der Chem.*, 722.
SCHIPPE. — Recherches sur l'huile de croton *Ann. chim. et phys.* [3], LII, 496.
SCHMIDT. — Acides angélique et méthylcrotonique. *Soc. chim.*, XXXII, 632; XXXVII, 406.
SAYTZEW et SEMLIANITZIN. — Transformation de l'acide β-oxyvalérianique en acide angélique. *Soc. chim.*, XXXI, 201.
USTINOFF. — Étude sur l'acide β-diméthylacrylique. *Soc. chim.*, XLVII, 580.
WAGNER. — Préparation de l'acide angélique au moyen de la peucédanine. *Journ. f. prakt. Chem.*, LXII, 275.
ZEIDLER. — Acide allylacétique. *Soc. chim.*, XXV, 300; XXIX, 155.

IV

ACIDES $C^{12}H^{10}O^4$.

Les acides qui répondent à la formule $C^{12}H^{10}O^4$ sont nombreux; quelques-uns d'entre eux sont à peine connus. En voici l'énumération :

1° L'acide α-méthyl-β-éthylacrylique.
2° L'acide α-éthylcrotonique.
3° L'acide γ-éthylcrotonique.
4° L'acide hydrosorbique.
5° L'acide isohydrosorbique.
6° L'acide pyrotérébique.
7° L'acide pseudopyrotérébique.
8° L'acide isopyrotérébique.
9° L'acide hexylénique.
10° L'acide de Schmidt et Berendes, contenu dans l'huile de croton.
11° L'acide chlorodiméthylvinylacétique de Demarcay.

I. — Acide α-méthyl-β-éthylacrylique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^4$.
Atom... $C^6H^{10}O^2 = C^2H^5.CH : C(CH^3).CO^2H$.

Il prend naissance dans l'oxydation de la méthyléthylacroléine, $C^{12}H^{10}O^4$, soit par l'oxygène libre ou le mélange chromique, soit au moyen de l'oxyde d'argent et de l'eau. Dans tous les cas, les produits formés sont : les acides carbonique, formique, acétique, propionique, et deux acides nouveaux, les acides méthyléthylacrylique et dioxycaproïque. On distille avec l'eau, on neutralise le produit distillé avec le carbonate de chaux et l'on évapore; on ajoute au résidu de l'acide sulfurique et l'on agite avec de l'éther; on évapore ce dernier, on fractionne et l'on purifie l'acide par cristallisation.

L'acide méthyléthylacrylique cristallise en grands prismes incolores, clinorhombiques, fusibles à 24°,4, bouillant à 213 degrés, sous la pression de 0,75; sa densité à 25 degrés est égale à 0,9812. Il se volatilise aisément dans la vapeur d'eau, ce qui permet de le séparer de l'acide dioxycaproïque, corps non volatil. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme.

Il fixe directement le brome en donnant de grands prismes clinorhombiques, incolores, fusibles à 97°,6, ayant pour formule $C^{12}H^{10}Br^2O^4$. Chauffé pendant trente heures à 100 degrés avec 12 parties d'eau, ce produit d'addition se scinde en acides carbonique, bromhydrique, méthyléthylacrylique, dioxycaproïque; on observe également la présence du méthylpropylacétone et de l'amylène bromé, $C^{10}H^9Cl$.

Par réduction au moyen de l'acide iodhydrique ou du zinc et de l'acide chlorhydrique, l'acide méthyléthylacrylique se convertit en acide caproïque (acide méthylpropylacétique).

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^9CaO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en prismes, solubles dans l'eau, surtout à chaud. La solution donne :

Avec le *nitrate d'argent*, un précipité blanc, soluble à chaud, cristallisant par le refroidissement, ayant pour formule $C^{12}H^9AgO^4$;

Avec le *nitrate de plomb*, un précipité blanc, soluble dans l'éther et dans un excès de réactif, fondant dans l'eau chaude;

Avec l'*acétate de cuivre*, un précipité bleu céleste;

Avec l'*acétate de zinc*, un précipité blanc;

Avec le *chlorure ferrique*, un précipité rougeâtre (Lieben et Zeisel).

II. — Acide α-éthylcrotonique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^4 = C^8H^5(C^4H^5)O^4$.
Atom... $C^6H^{10}O^2 = CH^3.CH : CH(C^2H^5).CO^2H$.

Il a été découvert par Frankland et Duppa en attaquant l'éther diéthoxalique par le chlorure de phosphore. On peut aussi traiter le même éther par l'acide chlorhydrique concentré, à une température de 130-150 degrés (Geuther et Wackenroder). L'acide chlorodiéthylacétique se décompose à la distillation en acide chlorhydrique et en éther éthylcrotonique. Enfin, Waldmischmidt soumet simplement à la distillation l'acide α-éthyl-β-oxybutyrique :

$$C^8H^7(C^4H^5)O^4 = H^2O^2 + C^8H^5(C^4H^5)O^4.$$

Lorsqu'on fait réagir le trichlorure de phosphore sur le diéthoxalate d'éthyle, il se dégage de l'acide chlorhydrique; on chauffe alors tant que ce dégagement a lieu. On évapore et l'on ajoute de l'eau au résidu : il se dépose une couche éthérée, qu'on lave à l'eau, puis avec une solution étendue de carbonate sodique. Ce composé, qui constitue l'éther éthylcrotonique, est saponifié par la potasse alcoolique; en ajoutant de l'acide sulfurique à l'éthylcrotonate de potassium, l'acide libre passe à la distillation sous forme d'un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse de magnifiques cristaux.

La réaction qui donne naissance à l'éther éthylcrotonique est la suivante :

$$3C^4H^4(C^{12}H^{12}O^6) + PhCl^3 = PhH^3O^6 + 3HCl + 3C^4H^4(C^{12}H^{10}O^4).$$

Le chlorure de phosphore agit donc comme déshydratant : il enlève les éléments d'une molécule d'eau à l'acide diéthoxalique.

L'acide éthylcrotonique cristallise en prismes quadrilatères, larges, brillants, fusibles à 39°,5, se sublimant déjà à la température ordinaire. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse rougit énergiquement le tournesol.

Il se combine directement avec une molécule de brome, et lentement avec l'acide bromhydrique pour donner le dérivé $C^{12}H^{11}BrO^4$.

Traité par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, il ne fournit à l'oxydation, suivant Chapman et Smith, que de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'eau :

$$C^{12}H^{10}O^4 + 7O^2 = 2C^4H^4O^4 + 2C^2O^4 + H^2O^2.$$

Chauffé à 180 degrés avec de l'hydrate de potasse en excès, il se dédouble en acides butyrique et acétique, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^{12}H^{10}O^4 + 2KHO^2 = C^8H^7KO^4 + C^4H^3KO^4 + H^2O^2.$$

Suivant Petriew, c'est l'acide butyrique normal qui prend naissance dans cette réaction.

Les éthylcrotonates ont été étudiés par Duppa et Frankland, Waldschmidt et Petriew.

Les *sels de potassium, de sodium* et *de baryum* présentent une apparence savonneuse, surtout les deux premiers qui se séparent de leurs solutions concentrées et viennent flotter à la surface du liquide (F. et D.).

Le *sel de calcium*, qui retient 7,5 pour 100 d'eau de cristallisation, cristallise en lamelles brillantes (P.).

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^9PbO^4$, est un précipité cristallin, que l'eau chaude abandonne par le refroidissement en fines aiguilles.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^9CuO^4$, est sous forme d'un précipité bleuâtre, susceptible de cristalliser dans l'alcool en lamelles.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^9AgO^4$, est un sel anhydre, fort peu soluble dans l'eau.

Les éthylcrotonates ont une grande tendance à devenir basiques, et c'est ce qui arrive lorsqu'on évapore simplement leurs dissolvants. C'est ainsi que le sel de cuivre se transforme en sel basique, ayant pour formule $C^{12}H^9CuO^4 + CuHO^2$ (W.).

L'éther éthylique, $C^4H^4(C^{12}H^{10}O^4)$, est un liquide bouillant vers 165 degrés, ayant pour densité 0,9203 à la température de 43 degrés.

Acide chloro-éthylcrotonique.

Équiv... $C^{12}H^9ClO^4$.
Atom... $C^6H^9ClO^2 = CH^3.CCl.C(C^2H^5).CO^2H$.

Les acides monochlorés de la série acrylique ont été préparés par Demarcay en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur les éthers acéthylacétiques substitués.

Dans le cas actuel, on fait réagir le perchlorure sur l'éther éthylacétylacétique; en reprenant le produit de la réaction par l'eau, il se sépare une huile lourde qu'on saponifie par la potasse alcoolique ; on chasse l'alcool, on met

l'acide en liberté par l'acide chlorhydrique, et on le purifie par distillation dans la vapeur d'eau.

L'acide éthylcrotonique chloré fond à 74-75 degrés. Il ne peut être distillé seul sans décomposition, le produit principal de ce dédoublement étant un amylène chloré :

$$C^{12}H^{9}ClO^{4} = C^{2}O^{4} + C^{10}H^{9}Cl.$$

On obtient un isomère de l'acide éthylcrotonique chloré, l'acide chlorovinyldiméthylacétique, en prenant pour point de départ l'éther diméthyléthylacétique (D.).

III. — Acide γ-éthylcrotonique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{4} = C^{8}H^{5}(C^{4}H^{5})O^{4}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{2} = CH^{3}.CH^{2}.CH^{2}CH : CH.CO^{2}H$ (?).

Lorsqu'on fait réagir l'éther méthyliodhydrique sur les acides amidés dissous dans la potasse caustique, on obtient d'abord les iodures d'acides méthylés, qui sont en même temps des sels potassiques. Ces composés sont susceptibles de se scinder en triméthylamine ou en iodure de triméthylammonium et en un sel potassique dérivant d'un acide moins hydrogéné. C'est ainsi qu'en traitant la leucine par trois molécules de potasse caustique et autant d'iodure de méthyle, on obtient un corps cristallisable dans l'alcool en aiguilles fines ; ce corps, traité par l'acide iodhydrique ioduré, fournit un periodure qui cristallise en prismes verts, doués d'éclat métallique ; un traitement par l'hydrogène sulfuré fournit la leucine-bétaïne, sous forme de prismes étoilés. L'iodure de leucine-bétaïne, $C^{18}H^{20}AzO^{4}I$, traité par l'oxyde d'argent, donne un hydrate d'ammonium qui, chauffé à 120-130 degrés, se scinde en triméthylamine et en un acide qui possède la composition d'un acide éthylcrotonique :

$$C^{18}H^{21}AzO^{6} = (C^{2}H^{2})^{3}AzH^{3} + C^{12}H^{10}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Toutefois, dans cette réaction, il se forme une petite quantité de l'acide hydroxylé correspondant :

$$C^{18}H^{21}AzO^{6} = C^{6}H^{9}Az + C^{12}H^{12}O^{6},$$

dernier corps qui est identique à l'acide leucique.

L'acide éthylcrotonique, qui prend naissance dans cette réaction, est bien un corps non saturé, car il fixe directement l'acide bromhydrique saturé à zéro. Il donne avec les bases des sels bien définis, dont le plus caractéristique est le *sel de cadmium*, qui cristallise en magnifiques prismes étoilés (Körner et Menozzi).

En répétant les expériences mentionnées ci-dessus sur la leucine synthé-

tique, Körner et Menozzi ont obtenu des corps très analogues aux précédents. Ils admettent pour l'acide non saturé la formule suivante :

$$C^6H^9O^2 = (CH^3)^2 : CH.CH : CH.CO^2H.$$

En tous cas, l'acide qui provient du dédoublement de la triméthyl-leucine est isomérique avec l'acide pyrotérébique. Il est liquide et passe à 124-126 degrés, sous la pression de 26 millimètres.

IV. — Acide hydrosorbique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^4$.
Atom... $C^6H^{10}O^2 = CH^3.CH^2.CH^2.CH : CH.CO^2H$ (?).

Il a été préparé par Fittig et Barringer en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'acide sorbique d'Hofmann.

C'est un liquide incolore, bouillant à 204-204°,5 (corr.); il doit s'altérer à cette température, car le point d'ébullition s'élève notablement; sa densité est de 0,969 à 19 degrés; il reste encore liquide à — 18 degrés.

Il fixe directement une molécule de brome, d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique. Fondu avec la potasse, il se dédouble en acides acétique et butyrique normal :

$$C^{12}H^{10}O^4 + 2KHO^2 = C^4H^3KO^4 + C^8HK^7O^4.$$

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne un anhydride isomère de l'acide oxycaproïque, $C^{12}H^{12}O^6$.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^9CaO^4 + Aq$, forme des groupes aiguillés, solubles dans l'eau. Il fond à 125 degrés. 100 parties d'eau prennent 5,85 de ce sel à 16 degrés, et seulement 5,63 à 20°,5 (Landsberg).

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^9BaO^4$, est un sel anhydre qui cristallise en belles aiguilles, soyeuses, solubles dans l'eau. Il fond au-dessus de 265 degrés, sans décomposition.

Le *sel de cuivre* est sous forme d'un précipité verdâtre, fusible à 185-190 degrés, perdant déjà de l'acide à la température de 100 degrés.

Le sel d'argent est un précipé blanc, anhydre, qui s'altère au voisinage de 100 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{12}H^{10}O^4)$, est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau bouillante à 166-167 degrés (F. et B.), possédant une odeur agréable de fruits.

Suivant Menschoukine, l'acide sorbique est probablement un acide tertiaire, en raison de sa faible vitesse d'éthérification (7,96 pour 100), ce qui conduit à la formule atomique suivante :

$$C^{12}H^8O^4 = (C^3H^7)C.C(CO^2H).$$

L'acide hydrosorbique, s'éthérifiant au contraire très facilement (43 pour 100), paraît être un acide primaire; mais, dans ce cas, il faudrait admettre la fixation de deux atomes de carbone sur le groupement $C(CO^2H)$, ce qui est contraire aux hypothèses admises par les atomistes ; on aurait alors pour l'acide hydrosorbique le schéma suivant :

$$C^6H^{10}O^2 = (C^3H^7)C.CH^2(CO^2H).$$

Acide dibromohydrosorbique.

Équiv... $C^{12}H^8Br^2O^4$.
Atom... $C^6H^8Br^2O^2$.

Obtenu par Fittig et Kachel en combinant le brome avec l'acide sorbique.

Il cristallise en lamelles fusibles à 94-95 degrés ; il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool et dans le sulfure de carbone. Ses sels sont peu stables.

V. — Acide isohydrosorbique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^4$.
Atom... $C^6H^{10}O^2$.

Suivant Landsberg, lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau l'acide bromocaproïque, résultant de la combinaison directe de l'acide hydrosorbique avec l'acide bromhydrique, il passe à la distillation un acide volatil, isomérique ou identique avec l'acide hydrosorbique. Suivant Hyelt, il y a isomérie.

L'acide libre est un liquide qui se prend en masse cristalline à — 12 degrés, fond à — 10 degrés et bout à 208-210 degrés. Il se combine à l'acide bromhydrique pour reproduire l'acide bromocaproïque de l'acide hydrosorbique.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^9CaO^4 + Aq$, cristallise en lamelles, plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

VI. — Acide pyrotérébique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^4$.
Atom... $C^6H^{10}O^2 = (CH^3)^2C : CH.CH^2.CO^2H$ ou $CH^2 : C(CH^3).CH^2.CH^2.CO^2H$.

Il a été découvert par Rabourdin en soumettant à la distillation l'acide térébique provenant de l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine. Il a ensuite été étudié par Chautard, Williams, Mielck, Geiser. Suivant Destrem, il prit naissance dans l'oxydation de l'alcool hexénylique, $C^{12}H^{12}O^4$, sous l'influence d'un mélange formé de 3 parties de bichromate de potassium et 1 partie d'acide sulfurique étendu de 4 parties d'eau.

Pour le préparer, Geisler conseille de distiller rapidement, dans une petite cornue, 50 grammes environ d'acide térébique; on ajoute de l'eau au liquide distillé, on sursature par un léger excès de baryte; après avoir enlevé l'excès de réactif par l'acide carbonique, on agite avec de l'éther pour enlever un isomère, l'anhydride oxyisocaproïque, lactone qui prend naissance dans la réaction et qui possède la même composition que l'acide lui-même. En concentrant le soluté, il se dépose d'abord des cristaux grenus de tétraconate de baryum, $C^{14}H^{8}Ba^{2}O^{8}$; le résidu est constitué par du pyrotérébate de baryum, corps très soluble dans l'eau, qu'on traite par l'acide sulfurique étendu; après filtration, on distille : l'acide pyrotérébique passe à la distillation. Pour le purifier, on le transforme en sel calcique, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique, l'acide se séparant alors sous forme d'un liquide huileux. On le lave avec une dissolution concentrée de chlorure de calcium.

L'acide pyrotérébique est un liquide huileux, encore liquide à — 15 degrés, plus léger que l'eau, peu soluble dans ce liquide, doué d'une odeur forte, caractéristique. 1 partie exige environ 25 parties d'eau pour le dissoudre (Rabourdin). Il bout à 207 degrés (M.), à 210 degrés (W.). A la distillation, il s'altère et donne un peu de son isomère, l'anhydride oxyisocaproïque; même transformation isomérique par une ébullition prolongée ou en présence de l'acide bromhydrique concentré. Il absorbe aisément le brome pour engendrer un acide dibromisocaproïque, $C^{12}H^{10}Br^{2}O^{4}$. L'acide iodhydrique concentré, à 190 degrés, le transforme en acide isocaproïque (M.).

D'après Chautard, la potasse fondante le dédouble en acide acétique et butyrique. Williams, qui a répété cette expérience, a reconnu que l'acide formé est de l'acide isobutyrique, ce qui lui fait adopter pour l'acide pyrotérébique la formule suivante :

$$C^{6}H^{10}O^{2} = (CH^{3})^{2}.CH.CH : CH.CO^{2}H.$$

Le *pyrotérébate de calcium*, $C^{12}H^{9}CaO^{4} + 3Aq$, cristallise en prismes brillants, qui perdent une partie de leur eau de cristallisation à la température de 100 degrés (G.). Il est plus soluble à chaud qu'à froid; ses cristaux sont caractéristiques.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{9}AgO^{4}$, est un précipité volumineux, à peine soluble à froid, que l'eau bouillante dissout assez bien, mais en l'altérant.

VII. — Acide pseudopyrotérébique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{4}$.
Atom... $C^{6}H^{20}O^{2}$.

L'acide térébique, $C^{14}H^{10}O^{8}$, se transforme par l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau et bouillant en lactone ou anhydride γ-oxyisoca-

proïque. Traité par l'éthylate de sodium, ce corps se convertit en un isomère de l'acide pyrotérébique, l'acide pseudopyrotérébique d'Erdmann :

$$C^{12}H^{10}O^4 + C^4H^5NaO^2 = C^4H^6O^2 + C^{12}H^9NaO^4.$$

Pour opérer cette transformation isomérique, on fait bouillir, pendant dix à douze heures, 10 grammes d'isocaprolactone avec 22 grammes d'alcool contenant en dissolution 2 grammes de sodium. Après refroidissement, on acidule avec de l'acide sulfurique et on porte à l'ébullition pendant quelques instants : le liquide refroidi cède à l'éther les produits de la réaction. On agite la solution éthérée avec du carbonate de sodium pour fixer les acides; la solution alcaline est alors sursaturée par l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther; on chasse l'éther et on distille le résidu avec de l'eau; il passe une huile acide, constituant le corps cherché.

L'acide pseudopyrotérébique est un liquide huileux, à saveur acide et brûlante; il bout à 202-203 degrés. Une ébullition prolongée le convertit partiellement en isocaprolactone. Sa densité est inférieure à celle de l'eau.

Il fixe énergiquement le brome dissous dans le sulfure de carbone; le produit d'addition est incristallisable, différent par conséquent de l'acide dibromocaproïque dérivé de l'acide pyrotérébique.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^9CaO^4 + Aq$, est en cristaux volumineux, groupés en étoiles, devenant anhydres à 100 degrés. Il est beaucoup plus soluble que le pyrotérébate de calcium, qui retient trois équivalents d'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^9AgO^4$, est en petits cristaux, peu stables, assez solubles dans l'eau chaude.

Quant aux formules atomiques des acides pyrotérébique et pseudopyrotérébique, Erdmann propose les deux suivantes, sans préciser autrement la question :

$$(CH^3)^2 : CH.CH^2.CO^2H \quad \text{et} \quad {CH^3 \atop CH^2} \!\!> C.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

VIII. — Acide isopyrotérébique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^4$.
Atom... $C^6H^{10}O^2 = (CH^3)^2.CH : CH.CH(CO^2H)$ (?).

Corps obtenu synthétiquement par Elkétoff et Lagermarck en faisant réagir lentement l'acide carbonique sur le composé sodique du valérylène, $C^{10}H^9Na$, dérivé de l'isopropyléthylène :

$$C^{10}H^9Na + C^2O^4 = C^{12}H^9NaO^4.$$

Il se produit un vif dégagement de chaleur et une poudre jaunâtre; on la dissout dans l'eau et l'on ajoute de l'acide sulfurique. Il se sépare un acide peu soluble qu'on purifie par plusieurs distillations.

C'est un liquide huileux, épais, plus lourd que l'eau, peu soluble dans ce liquide, réduisant facilement les sels des métaux précieux. Il bout à 213-215 degrés.

Il s'unit très aisément à l'acide bromhydrique. Il se combine facilement au brome pour engendrer un dérivé cristallin, $C^{12}H^{10}Br^2O^4$, qui fond à 99 degrés, probablement identique avec celui de Fittig et Mielck.

La plupart de ses sels, même celui d'argent, sont solubles dans l'eau.

Les *sels d'ammonium, de calcium, de zinc*, cristallisent très bien (E. et L.).

IX. — Acide hexylénique.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^4$.
Atom... $C^6H^{10}O^2$.

On additionne à froid d'acide azotique fumant le chloral hexylique, ce qui fournit un acide trichlorocaproïque :

$$C^{12}H^9Cl^3O^2 + O^2 = C^{12}H^9Cl^3O^4.$$

On verse le produit de la réaction dans l'eau; après quelques jours, il s'est solidifié; il ne reste plus qu'à le faire cristalliser dans la benzine et dans l'essence de pétrole.

Cet acide chloré est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, beaucoup moins dans le pétrole léger, qui le précipite de sa solution benzinique sous forme d'une poudre cristalline. La poudre de zinc réagit énergiquement sur lui et le convertit en un acide non chloré, l'acide hexylénique, $C^{12}H^{10}O^4$.

L'acide hexylénique cristallise dans l'éther en longues aiguilles aplaties, flexibles, soyeuses et incolores; l'essence de pétrole le laisse déposer en lamelles rhombiques, fusibles à 39 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de pétrole (Pinner).

Il ne se sublime pas sensiblement à la température ordinaire.

On remarquera que l'acide éthylcrotonique fond à 39°,5, comme l'acide hexylénique, mais la forme cristalline et d'autres considérations conduisent Pinner à considérer ces deux corps comme isomériques. Le manque de matière n'a pu faire résoudre définitivement cette question.

X. — Acide de Schmidt et Berendes.

Schmidt et Berendes ont signalé dans l'huile de croton la présence d'une petite quantité d'un acide ayant pour formule. $C^{12}H^{10}O^4$.

Liquide bouillant à 208 degrés, dont l'étude est à reprendre.

Acide chlorodiméthylvinylacétique.

Équiv... $C^{12}H^{9}ClO^{4}$.
Atom... $C^{6}H^{9}ClO^{2} = CH^{2}.CCl.C(CH^{3})^{2}.CO^{2}H$ (?).

Obtenu par Demarcay et attaquant l'éther diméthylacétylacétique par le perchlorure de phosphore.

Il cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles à 63-64 degrés, paraissant déjà s'altérer à 100 degrés sous l'influence de la vapeur d'eau. Il est isomérique avec l'acide éthylcrotonique chloré, qui bout à 74-75 degrés, et qu'on prépare au moyen de l'éther éthylacétylacétique.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES ÉTHYLCROTONIQUES ET DE LEURS ISOMÈRES.

Amthar. — Produits de la distillation sèche de l'acide terpénylique. *Soc. chim.*, XXXVII, 242.
Chautart. — Constitution de l'acide pyrotérébique. *Journ. pharm. et chim.* [3], XXVIII, 192.
Chapmann et Smith. — Oxydation de l'acide éthylcrotonique. *Soc. chim.*, XII, 264.
Demarçay. — Sur quelques acides monochlorés de la série acrylique. *Soc. chim.*, XXIX, 230.
Destrem. — Alcool hexénylique et son produit d'oxydation. *Ann. chim. et phys.* [5], XXVII, 71.
Drobiasguine. — Sur quelques transformations de l'acide éthylcrotonique. *Soc. chim.*, XXI, 305.
Duppa et Frankland. — Recherches sur les acides de la série acrylique : acide éthylcrotonique. *Ann. chim. et phys.* [4], V, 502.
Elkétoff et Lagermark. — Synthèse d'un acide pyrotérébique. *Soc. chim.*, XXXIII, 159.
Erdmann (Hugo). — Action de l'éthylate de sodium sur l'isocaprolactone : acide pseudopyrotérébique. *Soc. chim.*, XLV, 898.
Fittig et Barringer. — Transformation de l'acide sorbique en acide hydrosorbique. *Soc. chim.*, XL, 94.
Fittig et Bred. — Sur l'acide pyrotérébique. *Soc. chim.*, XXXIV, 654.
Fittig et Mielck. — Constitution des acides térébique et pyrotérébique. *Soc. chim.*, XXII, 392.
Geisler. — Propriétés et préparation de l'acide pyrotérébique. *Soc. chim.*, XXXVII, 140.
Geuther et Wackenroder. — Recherches sur l'acide diéthoxalique. *Soc. chim.*, X, 34.
Hyelt. — Sur le caprolactone et l'acide isohydrosorbique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 268.
Howe (Allen). — Sur l'acide éthylcrotonique. *Soc. chim.*, XXXIV, 651.
Körner et Menozzi. — Action de l'iodure de méthyle sur la leucine. *Soc. chim.*, XLI, 649.
Lansberg. — Acides sorbique et hydrosorbique. *Soc. chim.*, XXXIV, 653.
Lieben et Zeisel. — Produits de condensation des aldéhydes : acide méthyléthylacrylique. *Soc. chim.*, XL, 41.
Menschoukine. — Sur la structure des acides sorbique et hydrosorbique. *Soc. chim.*, XXXIX, 328.
Mielk. — Constitution des acides térébique et pyrotérébique. *Soc. chim.*, XXV, 398.
Petriew. — Sur l'acide éthylcrotonique. *Soc., chim.*, XXI, 29.
Pinner. — Chloral hexylique : acide hexylénique. *Soc. chim.*, XXXIX, 220.
Rabourdin. — Action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine : acide pyrotérébilique. *Journ. pharm. et chim.*, VI, 196 (1844).
Williams (Carleton). — Acides térébique, chlorotérébique et pyrotérébique. *Soc. chim.*, XXI, 27.

V

ACIDES $C^{14}H^{12}O^{4}$.

On ne connaît que deux acides répondant à cette formule, l'acide tétracrylique et l'acide de Fittig; mais on peut rapporter à deux isomères les acides chlorés de Fittig et de Demarcay, savoir les chloropropylcrotonique et chlorisopropylcrotonique.

I. — Acide tétracrylique.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{12}O^{2}$.

L'acide tétracrylique a été découvert par Krafft, en 1878, en soumettant à la distillation l'acide terpénylique de Hempel, un des homologues supérieurs de l'acide térébique :

$$C^{16}H^{12}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{12}O^{4}.$$

On distille lentement, dans une petite cornue, une trentaine de grammes d'acide terpénylique; après un jour de repos, on ajoute 4 à 5 parties d'eau, pour séparer une huile neutre, qui distille à 196-197 degrés; on sature par le carbonate de potassium, et on agite avec de l'éther; le soluté aqueux, sursaturé par l'acide sulfurique étendu, est soumis à la distillation. L'acide distillé est purifié en passant par un sel de chaux.

L'acide tétracrylique est sous forme d'un liquide dont l'odeur rappelle un peu celle de l'acide valérianique. Il bout à 217-218 degrés; il est peu soluble dans l'eau et reste à la surface de ce liquide. Il ne se congèle pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. Fondu avec la potasse caustique, il donne surtout de l'acide acétique.

En solution sulfocarbonique, il fixe le brome, mais ce produit d'addition n'a pu être purifié (Fittig et Krafft).

Il se dissout dans l'acide bromhydrique fumant. Au bout de dix minutes environ, il se dépose à la surface du liquide homogène une couche huileuse dont le volume augmente graduellement pendant quelques heures pour diminuer ensuite, jusqu'à disparition complète. Le liquide huileux est un produit d'addition peu stable, $C^{14}H^{13}BrO^{4}$, qui se dédouble en donnant naissance à un isomère de l'acide tétracrylique, l'heptolactone. Pour isoler cette dernière, on étend d'eau, on neutralise par le carbonate de potassium et on épuise au moyen de l'éther.

Le *tétracrylate de calcium*, $C^{14}H^{11}CaO^{4} + 5\,Aq$, est très soluble dans l'eau; il cristallise en longues aiguilles transparentes, qui s'effleurissent dans un air sec. Lorsqu'on évapore sa solution au bain-marie, on voit se déposer des

masses opaques, qui se redissolvent par le refroidissement, si l'évaporation n'a pas été poussée trop loin ; après quelques heures, à l'évaporation spontanée, le sel à cinq équivalents d'eau se dépose à l'état cristallin.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{11}AgO^4$, plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, se dépose par le refroidissement sous forme de petits cristaux altérables à la lumière et à 100 degrés (K.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^{12}O^4)$, est un liquide incolore, mobile, bouillant à 189-191 degrés (Amthar).

II. — Acide de Fittig.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^4$.
Atom... $C^7H^{12}O^2 = (CH^3)^2.CH.CH^2.CH:CH.CO^2H$.

Obtenu synthétiquement par Fittig en chauffant à 180 degrés un mélange d'aldéhyde isovalérique, d'acétate de sodium et d'anhydride acétique :

$$C^{10}H^{10}O^2 + C^4H^3NaO^4 = H^2O^2 + C^{14}H^{11}NaO^4.$$

C'est un corps liquide, susceptible de passer à la distillation dans la vapeur d'eau.

III. — Acide chloropropylcrotonique.

Équiv... $C^{14}H^{11}ClO^4$.
Atom... $C^7H^{11}ClO^2 = CH^3.CH^2.C(:CCl.CH^3)CO^2H$.

Préparé par Demarcay au moyen de l'éther isopropylacétylacétique et du perchlorure de phosphore.

Huile fluide, d'une odeur repoussante, non solidifiable à — 28 degrés, décomposable à la distillation.

IV. — Acide isopropylcrotonique chloré.

Équiv... $C^{14}H^{11}ClO^4$.
Atom... $C^7H^{11}ClO^2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!\!>CH.C(:CCl.CH^3).CO^2H$ (?).

Obtenu comme le précédent au moyen de l'éther isopropylacétylacétique et du perchlorure de phosphore (D.).

Liquide huileux, solidifiable vers 25 degrés, non distillable sans décomposition

BIBLIOGRAPHIE

Fittig. — Sur la réation de Perkin. *Soc. chim.*, XLI, 518.
Fittig et Krafft. — Acide tétracrylique et heptolactone. *Soc. chim.*, XXXVII, 135.
Krafft. — Sur l'acide tétracrylique. *Soc. chim.*, XXX, 45, 518.

VI

ACIDES $C^{16}H^{14}O^{4}$.

On connaît seulement jusqu'ici deux acides répondant à cette formule, l'acide subéronique et l'acide de Fossek.

I. — Acide subéronique.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{14}O^{2}$.

Obtenu par Spiegel, en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'acide subérène-carbonique :

$$C^{16}H^{12}O^{4} + H^{2} = C^{16}H^{14}O^{4}.$$

C'est un corps liquide, volatil dans la vapeur d'eau. Bouilli avec de l'acide nitrique ordinaire, il est oxydé et transformé en acide bibasique, cristallisable, dont le sel d'argent paraît avoir pour composition $C^{16}H^{12}Ag^{2}O^{8}$ ou $C^{16}H^{10}Ag^{2}O^{8}$.

Acide chlorosubéronique.

Équiv... $C^{16}H^{13}ClO^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{13}ClO^{2}$.

On chauffe l'acide oxysubéronique à 130 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré :

$$C^{16}H^{14}O^{6} + HCl = H^{2}O^{2} + C^{16}H^{13}ClO^{4}.$$

Liquide épais, incolore, irritant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, que les alcalis transforment en acide subérène-carbonique, $C^{16}H^{12}O^{4}$.

Le sel d'ammonium cristallise en lamelles nacrées.

II. — Acide de Fossek.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{14}O^{2}$.

Lorsqu'on chauffe l'aldéhyde isobutylique en tubes scellés à 150 degrés, pendant soixante à soixante-dix heures, avec un volume d'une solution concentrée

d'acétate de sodium, et qu'on distille sous une pression réduite de 18 millimètres, on obtient deux produits de condensation, passant à 50-70 degrés et 136-138 degrés

Le premier de ces corps, qui bout à 149-151 degrés, a pour formule $C^{16}H^{14}O^{2}$. C'est un liquide incolore, aldéhydique, non saturé ; oxydé par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique, il ne donne que les acides acétique et isobutyrique ; mais par une oxydation lente au contact de l'air, il engendre de l'acide acétique et un acide nouveau ayant pour formule $C^{16}H^{14}O^{4}$.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{13}CaO^{4}$, cristallise difficilement. Il se décompose vers 100 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

Fossek. — Produits de condensation de l'aldéhyde isobutylique. *Soc. chim.*, XXXVII, 213.
Spiegel. — Sur le subérone et les acides qui en dérivent. *Soc. chim.*, XXXVIII, 200.

VII

ACIDES $C^{18}H^{16}O^{4}$.

Trois acides répondent à cette formule : l'acide nonylénique de Schneegans, l'acide dipropylacrylique d'Albitzky et l'acide phoronique de Montgolfier.

I. — Acide nonylénique.

Équiv... $C^{18}H^{16}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{16}O^{2} = C^{6}H^{13}.CH : CH.CO^{2}H$.

On chauffe à 170 degrés, en tubes scellés, pendant deux jours environ, un mélange équimoléculaire d'œnanthol, d'acétate de sodium et d'anhydride acétique :

$$C^{14}H^{14}O^{2} + C^{4}H^{3}NaO^{4} = H^{2}O^{2} + C^{16}H^{15}.NaO^{4}.$$

Le produit repris par l'eau laisse un produit huileux, partiellement soluble dans le carbonate sodique ; en acidulant la solution alcaline par l'acide chlorhydrique, il se sépare un acide oléagineux, limpide, à peine soluble dans l'eau, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant. C'est l'acide nonylénique de Schneegans.

Il ne peut être distillé sans éprouver une légère décomposition, mais il passe aisément avec la vapeur d'eau. Son odeur rappelle celle du suif.

L'amalgame de sodium est sans action sur lui, tandis que l'acide bromhydrique concentré le convertit, même à froid, en *acide bromononylique*, $C^{18}H^{17}BrO^{4}$, corps huileux que les acides décomposent à une douce chaleur en bromure et carbonate, ainsi qu'en carbure d'hydrogène, sans doute l'octylène.

Le *nonylénate de calcium*, $C^{18}H^{15}CaO^{4} + 3Aq$, est soluble dans l'alcool absolu et dans l'eau bouillante qui l'abandonne en aiguilles brillantes ; il est peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{15}BaO^{4}$, est amorphe, gommeux, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Le *sel de plomb* est un précipité volumineux, soluble dans l'éther.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{15}AgO^{4}$, est floconneux, cristallisable, un peu soluble dans l'eau bouillante.

II. — Acide β-dipropylacrylique.

Équiv... $C^{18}H^{16}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{16}O^{2} = C(C^{3}H^{7})^{2} : CH.CO^{2}H$.

Il se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide β-dipropylénolactique avec de l'acide sulfurique étendu, ou en attaquant une solution de ce corps par du trichlorure de phosphore.

Il cristallise dans la benzine en longs prismes, fusibles à 80-81 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{15}CaO^4 + Aq$, est sous forme d'une masse cornée, dont 100 parties d'eau dissolvent seulement 3,3 parties à la température de 20°,8.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{15}CaO^4 + Aq$, est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool.

Le *sel de zinc* est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de plomb*, $C^{18}H^{15}PbO^4 + 3Aq$, cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool (Albitzky).

III. — Acide phoronique.

Équiv... $C^{18}H^{16}O^4$.
Atom... $C^9H^{16}O^2$.

Il a été trouvé par Montgolfier en petite quantité, de 3 à 5 pour 100, dans l'acide camphique brut. Il paraît provenir de ce dernier par oxydation, sous l'influence de l'air et des alcalis :

$$C^{20}H^{16}O^4 + 2O^2 = C^2O^4 + C^{18}H^{16}O^4.$$

Il ne diffère de la phorone que par une molécule d'eau en plus :

$$C^{18}H^{14}O^2 + H^2O^2 = C^{18}H^{16}O^4.$$

Pour l'extraire de l'acide camphique brut, on traite celui-ci par le sulfure de carbone, véhicule dans lequel le nouvel acide est insoluble ; on reprend le résidu par l'alcool, on décolore au besoin et on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée.

Il se dépose sous forme de lames ou de tables épaisses, fusibles à 168-169 degrés. A une température plus élevée, il entre en ébullition et paraît distiller sans altération. Il est à peine soluble dans l'eau, même bouillante, très soluble dans l'alcool, insoluble dans le sulfure de carbone.

L'acide nitrique l'oxyde vivement et le brome ne donne avec lui que des produits visqueux.

La plupart de ses sels sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, notamment celui de cuivre.

Enfin, il est doué du pouvoir rotatoire : il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = + 23 \text{ degrés.}$$

BIBLIOGRAPHIE

Albitzky. — Acide dipropylacrylique. *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XXX, 209.
Montgolfier. — Sur les isomères et les dérivés du camphre et du bornéol : acide phoronique. *Ann. chim. et phys.* [5], XIV, 82.
Schneegans. — Sur la réaction de Perkin dans la série grasse : acide nonylénique. *Soc. chim.*, XLV, 378.

VIII

ACIDES $C^{20}H^{18}O^{4}$.

Le plus anciennement connu de ces acides est l'acide campholique de Delalande, obtenu au moyen du camphre dès l'année 1841. On connaît aujourd'hui quatre isomères, savoir :

1° L'acide décacrylique de Siewert (1867);
2° L'acide amyldécylénique de Borodin (1870);
3° L'acide aménylvalérianique de Frölich et Geuther (1880);
4° L'acide décylénique de Schneegans (1885).

I. — Acide campholique.

Équiv... $C^{20}H^{18}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{18}O^{2}$.

Il a été préparé par Delalande en faisant passer des vapeurs de camphre dans un tube contenant de la chaux potassée, concassée en petits fragments et chauffée à 300-400 degrés. On reprend le produit par l'eau bouillante, et la liqueur filtrée, saturée par un acide, laisse déposer l'acide campholique sous forme d'une matière blanche, cristallisée, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool éthéré. Le rendement est faible et l'on n'évite pas toujours la rupture des tubes.

Malin introduit des fragments de potassium dans une dissolution bouillante de camphre dans du pétrole lourd, jusqu'à coloration brune et à consistance visqueuse; arrivé à ce point, il se produit des vapeurs blanches et le métal cesse de se dissoudre. La masse exprimée cède à l'eau une combinaison potassique, qu'on obtient à l'évaporation sous forme de beaux cristaux, non déliquescents, devenant opaques à chaud. Dissous dans l'eau, l'acide chlorhydrique précipite des flocons blancs, caillebottés, qu'on purifie par distillation ou par cristallisation dans l'alcool.

Montgolfier met dans un tube 20 grammes de camphre, 45 grammes de sodium et une quantité suffisante de benzine; le tube est ensuite scellé et chauffé au bain-marie, jusqu'à la dissolution complète du métal; on brise alors la pointe, on chasse la benzine par distillation dans le vide. On scelle de nouveau et on chauffe au bain d'huile, vers 280 degrés, pendant vingt-quatre heures. On opère sur une douzaine de tubes à la fois.

On réunit le contenu des tubes, on le broie avec de l'eau, on filtre pour séparer le camphre et le bornéol inaltérés, et on précipite la solution alcaline par un acide. On purifie l'acide par distillation et par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'acide campholique prend ici naissance par suite de la réaction du camphre sur le camphol sodé :

$$C^{20}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{17}NaO^{2} = C^{20}H^{17}NaO^{4} + C^{20}H^{16}.$$

Le mode de préparation de Malin, modifié ensuite par Kachler, repose sur la même réaction, mais celle-ci n'est bien nette qu'à une température élevée.

L'acide campholique se sépare dans l'alcool étendu, à l'évaporation spontanée, en cristaux fragiles, qui sont des prismes très allongés, souvent striés, appartenant au système clinorhombique. Il fond à 95 degrés (K.), à 105 degrés (M.); il bout vers 250 degrés (D.), à 253-255 degrés (M.).

Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il dévie à droite le plan de polarisation : $[\alpha]_D = +49°,8$.

Suivant Kachler, l'acide azotique attaque vivement l'acide campholique, pour le transformer d'abord en acide camphorique, puis en acide camphoronique. Le brome, en présence de l'eau, l'oxyde également pour donner successivement de l'acide camphorique, de l'anhydride camphorique bromé et de l'anhydride oxycamphorique. Le perchlorure de phosphore le transforme en un chlorure, $C^{20}H^{17}ClO^{2}$, décomposable par l'eau, bouillant à 223-226 degrés.

La chaux sodée, au rouge, le dédouble en acide carbonique et en campholène :

$$C^{20}H^{18}O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{16} + H^{2}.$$

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{17}KO^{4} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise en lamelles assez solubles dans l'eau (Malin).

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{17}CaO^{4}$+Aq, s'obtient en dissolvant l'acide campholique dans de l'ammoniaque en excès et en versant dans la liqueur chaude une dissolution de chlorure de calcium.

C'est un sel d'un blanc de neige, cristallin, plus soluble à froid qu'à chaud (D.). A la distillation sèche, il fournit du *campholone*, $C^{38}H^{34}O^{2}$ (D.); suivant Kachler, le campholone de Delalande est probablement du campholène impur.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{17}AgO^{4}$, s'obtient en décomposant le campholate neutre d'ammoniaque par le nitrate d'argent.

Flocons caséeux, incolores, très disposés à retenir du nitrate d'argent (D.).

Le *sel de baryum* est un peu plus soluble que le sel de calcium (K.).

II. — Acide décacrylique.

Équiv... $C^{20}H^{18}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{18}O^{2}$.

Syn. — *Acide isocaprique.*

Suivant Siewert, lorsqu'on épuise du liège râpé avec de l'alcool bouillant à 95 degrés, il se dépose par le refroidissement un corps blanc, neutre, cristal-

lin, l'alcool phellylique (*cérine* de Chevreul); puis, par une légère concentration, on obtient un corps acide, l'acide décacrylique, auquel l'auteur attribue pour formule $C^{20}H^{18}O^{4}$, mais sans preuves suffisantes.

Ce corps, qui possède une réaction acide, est sous forme d'une poudre jaunâtre, soluble dans 1200 parties d'alcool froid et dans 52 parties d'alcool bouillant. Il fond à 86 degrés. Il est difficilement soluble dans la potasse caustique, même à chaud.

Tous ces faits méritent confirmation.

III. — Acide amyldécylénique.

Équiv... $C^{20}H^{13}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{18}O^{2} = (CH^{3})^{2} : CH.CH^{2}.CH : CH.CH(CH^{3}).CH^{2}.CO^{2}H$ (?).

Suivant Borodin, le valéral, traité par le sodium, ne fournit pas de valéralsodium, mais de l'acide valérique, de l'alcool amylique, et divers produits de condensation, notamment un corps aldéhydique, $C^{20}H^{18}O^{2}$, et un acide, $C^{20}H^{18}O^{4}$. Pour obtenir ce dernier à l'état de pureté, on distille le produit brut résultant de l'oxydation de l'aldéhyde valérique condensé, on recueille ce qui passe à 235-245 degrés et on transforme ce produit en sel de calcium. Ce sel se dépose d'une solution alcoolique en aiguilles ou en paillettes brillantes, incolores, devenant élastiques par la pulvérisation. On met l'acide en liberté au moyen de l'acide chlorhydrique.

C'est un acide huileux, qui reste encore liquide à — 37 degrés. Il bout à 241°,5 (corr.); sa densité à zéro est de 0,9096. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il s'unit à froid avec le brome en dégageant de la chaleur et en fournissant un acide *dibromocaprique*, $C^{20}H^{18}Br^{2}O^{4}$, qui cristallise en prismes clinorhombiques, brillants, incolores, fusibles à 134 degrés (Hill et Schoop).

Oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide isovalérianique (Gaess).

Le *sel de sodium*, $C^{20}H^{17}NaO^{4}$, est anhydre à 165 degrés. Il en est de même du *sel de potassium*, corps amorphe, gommeux, déliquescent, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{17}CaO^{4} + Aq$, est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool qui l'abandonne à l'état cristallin par évaporation. Il perd son eau de cristallisation à 105-110 degrés (H. et S.).

Le *sel de baryum* est une masse gommeuse, difficilement cristallisable.

Le *sel de cadmium*, $C^{20}H^{17}CdO^{4}$, est sous forme d'une poudre anhydre à 150 degrés, susceptible de cristalliser en aiguilles dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{17}AgO^{4}$, est un peu soluble à chaud dans l'alcool; par le refroidissement il se dépose sous forme de flocons incolores.

IV. — Acide aménylvalérianique.

Équiv... $C^{20}H^{18}O^4 = C^{10}H^9(C^{10}H^9)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{18}O^2 = C^4H^8(C^5H^9).CO^2H$ (?).

On traite jusqu'à refus par l'oxyde de carbone l'amylate de sodium, à une température de 210 degrés.

Le produit obtenu est traité par de l'eau, qui sépare un peu d'alcool amylique, puis distillé après sursaturation de la liqueur alcaline par l'acide sulfurique. De 175 à 177 degrés, il passe d'abord de l'acide valérianique, le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 275 degrés, température à laquelle passe l'acide aménylvalérianique.

Même réaction lorsqu'on fait réagir l'oxyde de carbone sur un mélange d'amylate de sodium et d'hydrate de soude, ce qui conduit à l'équation suivante :

$$2C^{10}H^9NaO^2 + 2NaHO^2 + C^2O^2 = C^{20}H^{17}NaO^4 C^2HNaO^4 + 2NaO + 3H^2.$$

L'acide aménylvalérianique est une huile épaisse, douée d'une odeur particulière. Il bout à 268-270 degrés ; sa densité à 12 degrés est égale à 0,961.

Le *sel de sodium*, $C^{20}H^{17}NaO^4$, est incristallisable, extrêmement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool (Geuther, Frölich et Looss).

V. — Acide décylénique.

Équiv... $C^{20}H^{18}O^4$.
Atom... $C^{10}C^{18}O^2 = C^6H^{13}.CH : CH.CH^2.CO^2H$.

Lorsqu'on chauffe à 210-220 degrés un mélange d'œnanthol, d'anhydride acétique et de succinate de sodium, il se produit de l'*acide hexylparaconique*, $C^{22}H^{18}O^8$, qu'on isole comme l'acide nonylique (voy. ce mot) :

$$C^{14}H^{14}O^2 + C^8H^4Na^2O^8 + C^4H^4O^4 = C^4H^3NaO^4 + H^2O^2 + C^{22}H^{17}NaO^8.$$

Soumis à la distillation sèche, l'acide hexylparaconique dégage de l'acide carbonique et donne vers 300 degrés une huile en partie soluble dans le carbonate de sodium. La partie soluble constitue l'acide cherché ; on isole celui-ci en distillant avec l'eau la solution acidulée, et on le purifie en passant par le sel de baryum.

Cet acide, ainsi préparé, se présente sous forme d'une huile incolore, légère, à peine soluble dans l'eau, cristallisable à basse température ; le point de fusion est situé à +10 degrés.

L'acide décylénique s'unit à l'acide bromhydrique en solution concentrée

pour former un produit d'addition, l'acide bromodécylique ou bromocaprique, huile dense, jaunâtre, ayant pour formule :

$$C^{20}H^{19}BrO^{4}.$$

Dans la distillation de l'acide hexylparaconique, l'acide décylénique est accompagné d'un corps isomère, le décylactone ou hexyl-butyrolactone, qu'on obtient du reste en faisant réagir à une douce chaleur le carbonate de sodium sur l'acide bromodécylique. Ce lactone est l'anhydride de l'acide oxydécylique, $C^{20}H^{20}O^{6}$ (Schneegans).

Le *décylénate de calcium*, $C^{20}H^{17}CaO^{4}$, est un sel peu soluble dans l'eau, cristallisant mal, anhydre à 100 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{17}BaO^{4}$, est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition. Il cristallise en petites aiguilles, incolores, anhydres.

Le *sel d'argent* est une poudre anhydre, peu soluble, même dans l'eau bouillante (S.).

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE CAMPHOLIQUE ET DE SES ISOMÈRES.

BARTH. — Acide campholique. *Rép. de chim. pure*, I, 104 (1859).
BORODIN. — Recherches sur les produits de condensation du valéral. *Soc. chim.*, XVIII, 244.
DELALANDE. — Recherches sur l'action de la potasse sur le camphre. *Ann. chim. et phys.* [3], I, 120.
GAESS. — Oxydation de l'acide amyldécylénique. *Deuts. chem. Gessells.*, X, 455.
GEUTHER, FRÖLICH et LOOSS. — Nouvelles synthèses d'acides organiques. *Soc. chim.*, XXXV, 568.
HELL et SCHOOP. — Acide dérivé de l'isovaléraldéhyde : acide isocaprique et dibromocaprique. *Soc. chim.*, XXXIII, 266.
KACHLER. — Recherches sur le groupe camphorique. *Soc. chim.*, XVII, 410.
MALIN. — Étude sur le camphre : acide campholique. *Soc. chim.*, X, 149.
MONTGOLFIER. — Propriétés et préparation de l'acide campholique. *Soc. chim.* [5], XIV, 99.
SCHNEEGANS. — Acides hexylparaconique et décylénique. *Soc. chim.*, XLV, 379.
SIEWERT. — Sur les combinaisons extraites du liège : acide décacrylique. *Soc. chim.*, XI, 171.

IX

ACIDES $C^{22}H^{20}O^4$.

I. — Acide undécylénique.

Équiv... $C^{22}H^{20}O^4$.
Atom... $C^{11}H^{20}O^2$.

Lorsqu'on distille l'huile de ricin sous pression réduite, il passe d'abord de l'œnanthol, $C^{14}H^{14}O^2$; puis, la température s'élève brusquement de plus de 100 degrés et le thermomètre devient stationnaire; le produit qui distille alors ne tarde pas à se solidifier dans le récipient sous forme d'une masse cristalline. C'est l'acide undécylénique de Krafft.

Suivant Becker, qui a repris cette étude, l'huile de ricin, à la distillation sèche, fournit 18 pour 100 d'œnanthol et environ 10 pour 100 d'acide undécylénique. Malgré ce faible rendement, cet acide de la série acrylique s'obtient aisément et il suffit de trois ou quatre rectifications pour l'avoir à l'état de pureté. Il prend naissance aux dépens de l'acide ricinolique, d'après l'équation suivante :

$$C^{36}H^{34}O^6 = C^{14}H^{14}O^2 + C^{22}H^{20}O^4.$$

C'est un corps solide, fusible à 24°,5, bouillant à 275 degrés sous la pression ordinaire et à 198-200 degrés sous une pression de 90 millimètres. Il ne peut être distillé sans altération que sous pression réduite.

En solution sulfocarbonique, il donne avec le brome un produit d'addition cristallisable, fusible à 38 degrés, l'*acide undécylique* dibromé, $C^{22}H^{20}Br^2O^4$.

Fondu avec la potasse caustique, il se dédouble en acide acétique et en acide nonylique, fusible à 11-12 degrés :

$$C^{22}H^{20}O^4 + 2KHO^2 = C^4H^3KO^4 + C^{18}H^{17}KO^4 + H^2.$$

Traité par trois ou quatre fois son poids d'acide azotique fumant, il fournit de l'acide sébacique, $C^{20}H^{18}O^8$.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{19}BaO^4$, cristallise en aiguilles aplaties ou en lamelles brillantes, que l'acide chlorhydrique décompose en mettant en liberté l'acide fusible à 24°,5. Ce sel est très peu soluble, car 1 partie exige pour se dissoudre 1073 parties d'eau, à la température de 15°,5 (B.).

Acides polyundécyléniques.

Équiv... $(C^{22}H^{20}O^{4})^{n}$.
Atom... $(C^{11}H^{20}O^{2})^{n}$.

Lorsqu'on chauffe l'acide undécylénique au-dessous de 300 degrés, il se fait des produits de condensation, notamment un *acide diundécylénique*, $(C^{22}H^{20}O^{4})^{2}$, et un produit plus condensé, $(C^{22}H^{20}O^{4})^{n}$.

On fractionne sous une pression de 15 millimètres et on recueille le produit qui passe vers 265-275 degrés; cette portion est chauffée à 250 degrés, puis refroidie et mise à cristalliser dans un mélange réfrigérant.

L'acide diundécylique est en cristaux fusibles à 37 degrés, bouillant à 275 degrés sous la pression de 15 millimètres (Brunner et Krafft).

L'*acide polyundécylénique*, $(C^{22}H^{20}O^{4})^{n}$, qui prend naissance dans l'opération précédente, paraît constituer le résidu de la distillation de l'huile de ricin sous pression réduite. Lavé à l'éther, c'est un corps amorphe que la potasse fondante transforme en acide nonylique, et qui donne avec l'acide nitrique fumant de l'acide sébacique, comme l'acide undécylique.

II. — Acide pétroléique.

Équiv... $C^{22}H^{20}O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{20}O^{2}$.

Il est contenu dans le pétrole de Valachie (Hell, Medinger), ainsi que celui de Baku (Markownikow et Ogloblin).

Lorsqu'on agite ces produits, d'une densité de 0,82 à 0,83, avec une lessive de soude de 1,34, puis qu'on décompose le savon sodique par l'acide sulfurique et qu'on distille, on obtient une huile brune, acide, contenant des produits neutres; comme on ne peut isoler ces derniers par des précipitations fractionnées, ni même par des distillations répétées, on transforme le tout en éthers éthyliques en saturant de gaz chlorhydrique une solution alcoolique de l'acide brut. En soumettant le mélange d'éthers à la distillation fractionnée, l'ébullition commence vers 220 degrés et s'élève graduellement au-dessus de 300 degrés. Au bout d'une vingtaine de rectifications, on isole finalement un liquide bouillant à 236-240 degrés, ayant pour densité 0,939 à zéro et 0,919 à 27 degrés.

Saponifié par la potasse alcoolique, cet éther fournit un acide qui répond à la formule $C^{22}H^{20}O^{4}$.

C'est un liquide oléagineux, incolore, très réfringent, restant encore liquide à 80 degrés. Il bout sans décomposition à 258-261 degrés ; sa densité à zéro est de 0,982, et de 0,969 à 23 degrés. Son odeur rappelle celle du pétrole.

Le brome est sans action sur lui à froid ; à chaud, il y a dégagement d'acide bromhydrique, et on n'observe la formation d'aucun produit d'addition. La

potasse en fusion ne l'attaque qu'à une température très élevée, en lui faisant subir une décomposition profonde. Ces deux caractères semblent éloigner l'acide pétroléique des acides acryliques et le faire rentrer, ainsi que ses homologues retirés du pétrole, dans une nouvelle classe d'acides organiques, si la formule est bien $C^{22}H^{20}O^{4}$; d'ailleurs l'acide azoteux ne le polymérise pas, à la manière de l'acide oléique, par exemple.

Le *sel d'ammonium* est peu stable et dédoublable par l'eau.

Les *sels alcalins* possèdent l'apparence de savons mous.

Le *sel de baryum* est une masse incolore, mielleuse, qui s'épaissit lentement sous la cloche sulfurique, sans perdre sa transparence.

Le *sel de plomb* est un savon blanc, soluble dans l'éther.

Les *sels de cuivre et de zinc* possèdent également une consistance emplastique.

Le *sel d'argent* s'obtient en précipitant le sel ammoniacal par le nitrate d'argent; lavé à l'éther sec, il constitue une poudre blanche, assez stable (Hell et Medinger).

L'*éther méthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{22}H^{20}O^{4})$, bout à 236-240 degrés, sous la pression de 0,739; sa densité à zéro est égale à 0,939 (H. et M.).

BIBLIOGRAPHIE

BECKER. — Acide undécylique. *Soc. chim.*, XXXII, 628.

BRUNNER et KRAFFT. — Acides polyundécyléniques. *Deuts. chem. Gessells.*, XVII, 2985.

HELL et MEDINGER. — Sur les acides contenus dans le pétrole brut. *Soc. chim.*, XXIII, 410, et XXVIII, 385.

KRAFFT. — Acide undécylique, retiré de l'huile de ricin. *Soc. chim.*, XXX, 511.

LEEDS. — Acide polyundécylénique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVI, 291.

MARKOWNIKOW et OGLOBLIN. — Sur la composition des pétroles du Caucase. *Journ. russischen chem. Gesells.*, XV, 345.

X

ACIDES $C^{24}H^{22}O^4$; $C^{28}H^{26}O^4$ et $C^{30}H^{28}O^4$.

I. — Acide aménylamylacétique.

Équiv... $C^{24}H^{22}O^4$.
Atom... $C^{12}H^{22}O^2$.

Il a été signalé par Poetsch parmi les nombreux produits qui prennent naissance lorsqu'on fait passer lentement du gaz oxyde de carbone dans un tube chauffé à 280 degrés, contenant un mélange intime d'acétate de sodium et d'isoamylate de sodium.

Liquide huileux, qu'on ne peut distiller sans décomposition à la pression atmosphérique.

L'*éther méthylique*, $C^4H^4(C^{24}H^{22}O^4)$, passe entre 240 et 250 degrés.

II. — Acide amylhexylacrylique.

Équiv... $C^{28}H^{26}O^4$.
Atom... $C^{14}H^{26}O^2 = C^6H^{13}.CH : C(C^5H^{11}).CO^2H$.

On ajoute lentement 200 grammes d'œnanthol dans 200 centimètres cubes d'alcool absolu contenant 3 grammes de potasse caustique, la température étant maintenue au-dessous de 30 degrés. Après vingt-quatre heures de contact, alors que tout l'œnanthol a disparu, on distille l'alcool et on ajoute de l'eau au résidu de la distillation; l'éther enlève à ce liquide un corps huileux, contenant surtout un aldéhyde ayant pour formule $C^{28}H^{26}O^2$:

$$2C^{14}H^{14}O^2 = H^2O^2 + C^{28}H^{26}O^2.$$

C'est un aldéhyde hexylpentylacrylique, susceptible de fournir par oxydation ménagée l'acide amylhexylacrylique; mais ce dernier se retire plus facilement du liquide aqueux privé d'aldéhyde. On l'acidule avec l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther, qui s'empare des acides libres, qu'on soumet à la distillation fractionnée. Au-dessous de 230 degrés, il passe de l'acide heptylique ; on fait alors le vide dans l'appareil et l'acide cherché distille vers 260 degrés, sous une pression de 200 millimètres environ.

C'est un liquide huileux, bouillant à 275-280 degrés (Perkin), dont l'étude reste à faire.

III. — Acide cimicique.

Équiv... $C^{30}H^{28}O^4$.
Atom... $C^{15}H^{28}O^2$.

Extrait par Carius, par un traitement à l'alcool et à l'éther, d'une espèce de punaise des forêts (*Rhaphigaster punctipennis*). Valente a constaté sa présence dans les toiles d'araignée. Il cristallise dans l'éther en prismes, fusibles à 43°,8-44°,2 ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, qui l'abandonne à l'évaporation spontanée en prismes radiés.

Les *sels de potassium* et *de sodium*, $C^{30}H^{27}KO^4$ et $C^{30}H^{27}NaO^4$, sont amorphes, savonneux. Ceux de *baryum*, de *calcium*, de *magnésium* et de *plomb* sont également amorphes et emplastiques.

Le *chlorure*, $C^{30}H^{27}ClO^2$, est un liquide huileux (Carius).

BIBLIOGRAPHIE

Carius. — Acide cimicique. *Ann. der Chem. und Pharm*, CXIV, 147.
Perkin. — Sur les produits de condensation de l'œnanthol. *Soc. chim.*, XXXIX, 663; XL, 200.
Potsch. — Action de l'oxyde de carbone sur l'acétate et l'isoamylate de sodium. *Soc. chim.*, XL, 377.
Valente. — Acide cimicique dans les toiles d'araignée. *Gazetta chim. italiana*, XII, 557.

XI

ACIDES $C^{32}H^{30}O^4$.

I. — Acide hypogéique.

Équiv... $C^{32}H^{30}O^4$.
Atom... $C^{16}H^{30}O^2$.

Il accompagne, à l'état de glycéride, l'acide arachique dans l'huile d'arachide (*Arachis hypogea*).

Pour le préparer, on saponifie l'huile d'arachide à l'aide d'une lessive de soude faible. Les acides gras, séparés du savon de soude par l'acide chlorhydrique, sont dissous dans la plus petite partie possible d'alcool bouillant; par le refroidissement, l'acide arachique se dépose en grande partie sous forme de lamelles cristallines. Le liquide filtré est évaporé à l'abri de l'air, dans un courant d'hydrogène; le résidu exprimé est repris par un peu d'alcool bouillant; par le refroidissement, il se dépose encore de l'acide arachique; on répète deux ou trois fois le même traitement jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de cristaux. On évapore alors l'alcool dans un courant d'hydrogène, le résidu constituant l'acide hypogéique.

A l'état de pureté, l'acide hypogéique se présente sous forme d'aiguilles groupées en étoiles, fondant à 33 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il s'oxyde à l'air et rancit facilement, en prenant une coloration de plus en plus foncée. Il donne à la distillation de l'acide sébacique.

Il s'unit directement au brome pour donner le composé $C^{32}H^{30}Br^2O^4$, qu'une solution acoolique de soude transforme en acide hypogéique monobromé, $C^{32}H^{29}BrO^4$ (Schröder).

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{29}BaO^4$, est un précipité blanc, grenu.

Le *sel de cuivre*, $C^{32}H^{29}CuO^4$, est sous forme d'une poudre cristalline bleuâtre, assez soluble dans l'alcool.

Le *sel de plomb* est soluble dans l'éther, propriété qu'on peut mettre à profit pour purifier l'acide hypogéique.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{32}H^{30}O^4)$, est une huile plus légère que l'eau, insoluble dans ce liquide, peu soluble dans l'alcool (G. et S.).

Suivant Schœn, l'acide hypogéique n'existe pas dans l'huile d'arachide : l'analyse des sels de baryum, de calcium, de lithinm, d'aluminium, de fer, de manganèse, de plomb et de cuivre conduit à la formule des oléates.

Acide gaïdique.

Équiv... $(C^{32}H^{30}O^4)^n$.
Atom... $(C^{46}H^{30}O^2)^n$.

Soumis à l'action des vapeurs nitreuses, l'acide hypogéique se comporte comme l'acide oléique, il se polymérise et se transforme en acide gaïdique (Cardwell et Gossmann).

Purifié par cristallisation dans l'alcool, ce polymère est incolore, cristallin, fusible à 38-39 degrés; il se fond par le refroidissement en une masse cristalline rayonnée; chauffé fortement, il se volatilise. Il est inaltérable à la température ordinaire, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se combine directement au brome.

Le *sel sodique*, $(C^{32}H^{29}NaO^4)$, cristallise en lamelles dans l'alcool.

Le *sel de cuivre*, préparé par double décomposition, est bleu-verdâtre, soluble dans l'alcool chaud, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme d'une masse grenue, cristalline.

L'*éther éthylique*, $[C^4H^4(C^{32}H^{30}O^4)]$, est un liquide incolore, inodore, dont la densité est comprise entre celle de l'eau et celle de l'alcool. A basse température, il se dépose de sa solution alcoolique en une masse feuilletée, cristalline. Il fond à 9 degrés et se volatilise sans altération (C. et G.).

II. — Acide physétoléique.

Équiv... $C^{32}H^{30}O^4$.
Atom... $C^{46}H^{30}O^2$.

Suivant Hofstaedter, la partie liquide de la matière grasse contenue dans les sinus frontaux du cachalot (*Physeter macrocephalus*) renferme un isomère de l'acide hypogéique.

Cet acide, obtenu par saponification de l'huile de cachalot, fond à 30 degrés et ne se concrète qu'à 55 degrés. Il absorbe l'oxygène de l'air, surtout à chaud. Il ne donne pas d'acide sébacique à la distillation sèche et ne se polymérise pas sous l'influence de l'anhydride hyponitreux. On le sépare des autres acides gras en mettant à profit la solubilité de son sel de plomb dans l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{29}BaO^4$, est une poudre blanche, soluble dans l'alcool bouillant.

BIBLIOGRAPHIE

Cadwell et Gössmann. — Sur quelques produits de transformation de l'acide hypogéique : acide gaïdique. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIX, 111.

Gössmann et Scheven. — Sur les acides gras de l'huile d'arachide. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVI, 230.

Hofstaedter. — Acide physétoléique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCI, 177.

Schoen. — Sur la non-existence de l'acide hypogéique dans l'huile d'arachide. *Soc. chim.* [3], I, 20.

Schröder. — Action du brome sur l'acide hypogéique. *Soc. chim.*, VII, 188; IX, 375.

XII

ACIDES $C^{36}H^{34}O^{4}$.

I. — Acide oléique.

Équiv... $C^{36}H^{34}O^{4}$.
Atom... $C^{17}H^{34}O^{2} = CH^{3}.(CH^{2})^{13}.CH : CH.CH^{2}.CO^{2}H$.

Historique. — Préparation.

L'acide oléique est l'un des termes les plus importants de la série acrylique. Il a été signalé, dès l'année 1813, par Chevreul, au commencement de ses mémorables recherches sur les corps gras. La formule proposée par Gerhardt, en 1845, a été confirmée par les expériences de Gottlieb. Il a été étudié depuis cette époque par plusieurs chimistes, notamment par Laurent, Boudet, Warrentrapp, Bolley, etc. Berthelot l'a combiné avec la glycérine pour reproduire l'oléine, identique avec la trioléine naturelle. Saytzeff l'a transformé en acide stéarique.

L'acide oléique s'obtient en grande quantité, comme produit accessoire, dans la fabrication des bougies stéariques, ce qui permet de se le procurer à bas prix; mais il est loin d'être pur, car il renferme alors, outre de l'oléine non saponifiée, des acides gras solides en dissolution. Pour le purifier, on le traite, à chaud, par une lessive de potasse caustique faite au quart, afin de saponifier l'oléine; on ajoute de l'acide chlorhydrique, on lave à l'eau et on maintient le produit liquide au voisinage de zéro, les acides gras solides se séparent en grande partie. Au liquide exprimé à basse température, on ajoute de l'alcool à 84 degrés, on refroidit le soluté alcoolique et on décante la partie restée liquide. En évaporant l'alcool, on obtient un acide oléique purifié, mais qui n'est pas pur, cet acide s'altérant aisément par oxydation dans le cours de toutes les manipulations qu'on lui fait subir.

Warrentrapp conseille de saponifier de l'huile d'amandes douces par la potasse ou la soude, de séparer les acides gras par un acide minéral et de les faire digérer avec la moitié de leur poids de massicot finement pulvérisé; on traite alors les sels plombiques par le double de leur poids d'éther pur, l'oléate de plomb seul entrant en dissolution. On ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution éthérée, on évapore l'éther, on neutralise l'acide par un alcali; le savon, dissous dans l'eau, est précipité par le sel marin; on le lave, on le redissout dans l'eau et on le décompose par l'acide tartrique.

L'acide oléique obtenu par ce procédé n'est pas encore absolument pur. Voici comment Gottlieb prescrit de le purifier : on y ajoute un grand excès d'ammoniaque, afin d'éviter la formation d'un sel acide, et on précipite par le chlorure de baryum. L'oléate de baryum est cristallisé dans l'alcool bouillant. Il est alors

sous forme d'une poudre blanche, légère, cristalline, qu'on décompose par l'acide tartrique.

On a aussi conseillé de le purifier en l'exposant, dans un mélange réfrigérant, à un froid de — 6 à — 7 degrés; dans ces conditions, il se prend en une masse cristalline, alors que les parties déjà oxydées restent fluides; on exprime, on lave avec un peu d'alcool et on soumet de nouveau au froid, de manière à obtenir de belles aiguilles parfaitement incolores; on réitère au besoin cette opération, jusqu'à ce que l'acide pur, desséché dans un courant d'acide carbonique, n'entre plus en fusion qu'à 14 degrés.

Propriétés.

L'acide oléique pur cristallise en aiguilles fusibles à 14 degrés. Au-dessus de cette température, c'est un liquide incolore, limpide, plus léger que l'eau, de consistance huileuse, sans odeur ni saveur, ne rougissant pas le tournesol, même en solution alcoolique, tandis que l'acide impur rougit le tournesol, possède une saveur âcre et une légère odeur rance.

A l'état solide, il résiste bien à l'oxygène, mais, à l'état liquide, il s'oxyde rapidement au contact de l'air; il peut alors absorber jusqu'à vingt fois son volume d'oxygène, sans qu'il y ait formation d'eau ou d'acide carbonique; à 100 degrés, il se rancit à l'air et ne se concrète plus entièrement par le froid.

Il ne peut être distillé sans décomposition sous la pression normale. A la distillation sèche, il fournit des produits gazeux pendant toute la durée de l'opération, et on obtient, dans le récipient, un liquide réfractant fortement la lumière, qui laisse déposer, par le refroidissement, de fines aiguilles d'acide sébacique. En poussant l'opération jusqu'au rouge, il reste un volumineux dépôt de charbon.

Les gaz sont formés d'hydrogène, d'acide carbonique et de carbures volatils. Le liquide condensé contient, outre l'acide sébacique, toute la série des acides gras inférieurs, depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide caprique (Bolley).

La formation de l'acide sébacique est caractéristique et sert à distinguer l'acide oléique des autres acides huileux. Toutefois, à mesure que l'acide oléique s'altère à l'air, il perd la propriété de donner de l'acide sébacique à la distillation (Bromeis).

L'acide nitrique concentré attaque vivement l'acide oléique, avec dégagement de vapeurs rutilantes. Suivant la durée de la réaction, on trouve, dans le résidu, les acides subérique, pimélique, adipique, tandis qu'il passe à la distillation les acides gras inférieurs, acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque, œnanthylique, caprylique, pélargonique et caprique (Laurent). Suivant Carette, avec de l'acide azotique d'une densité de 1,36, il se forme une notable quantité d'acide propylène-dicarbonique, $C^{10}H^{8}O^{8}$, et il est à présumer que l'acide lipique, auquel Laurent donne pour formule $C^{10}H^{8}O^{10}$, n'est autre chose qu'un mélange d'acide succinique et d'acide propylènedicarbonique; l'expérience démontre, d'ailleurs, que ce dernier est l'un des produits d'oxydation de l'acide sébacique.

L'oxydation par le permanganate de potassium, en solution alcaline, fournit un acide qui cristallise en lamelles orthorhombiques, fusibles à 135°,5, identique avec de l'acide dioxystéarique, obtenu par Overbeck au moyen du bibromure d'acide oléique, $C^{36}H^{34}Br^{2}O^{4}$. Cet acide dioxystéarique, $C^{36}H^{36}O^{8}$, peut être transformé, par l'acide iodhydrique, en acide iodostéarique, et celui-ci, par réduction, en acide stéarique ordinaire, dernière réaction qui met en évidence les liens qui rattachent l'acide oléique avec l'acide stéarique ordinaire (Saytzeff).

La transformation de l'acide oléique en acide stéarique peut s'effectuer encore plus simplement en chauffant l'acide oléique à 270-280 degrés, en tubes scellés, avec une petite quantité d'iode, environ 1 pour 100; le brome et le chlore se comportent de la même manière. L'opération peut même devenir industrielle en se servant d'autoclaves émaillés (de Wilde et Reychler).

Le chlore attaque l'acide oléique avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation de produits de substitution peu connus, notamment un acide dichloré, liquide, $C^{36}H^{32}Cl^{2}O^{4}$, bouillant vers 190 degrés.

L'acide sulfurique concentré le dissout et le soluté est précipitable par l'eau; à chaud, le mélange noircit, et il y a dégagement d'acide sulfureux.

Lorsqu'on mélange, en proportions moléculaires, de l'acide oléique avec de l'acide sulfurique concentré, il se fait surtout de l'acide α-stéarosulfurique, les deux corps se combinant intégralement :

$$C^{36}H^{34}O^{4} + S^{2}H^{2}O^{8} = C^{36}H^{34}(S^{2}H^{2}O^{8})O^{4}.$$

Cet acide copulé est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peine soluble dans les solutions salines, comme le sulfate de sodium. L'eau le dédouble, lentement à froid, rapidement à chaud, en acide sulfurique et en acide α-oxystéarique :

$$C^{36}H^{34}(S^{2}H^{2}O^{8})O^{4} + H^{2}O^{2} = S^{2}H^{2}O^{8} + C^{36}H^{36}O^{6}.$$

L'acide α-stéarosulfurique est accompagné d'une lactone cristallisable, fusible à 47-48 degrés, qu'une lessive de potasse convertit à l'ébullition en γ-oxystéarate de potassium (Geitel).

Fondu avec de l'hydrate de potasse et une petite quantité d'eau, dans une capsule d'argent, il se dégage de l'hydrogène et la masse renferme un mélange de palmitate et d'acétate de potassium (Warrentrapp) :

$$C^{36}H^{34}O^{4} + 2KHO^{2} = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{32}H^{31}KO^{5} + H^{2}.$$

Enfin, au contact des vapeurs nitreuses, l'acide oléique se polymérise et se transforme en acide élaïdique.

OLÉATES.

L'acide oléique est monobasique et les oléates neutres répondent à la formule $C^{36}H^{33}MO^{4}$. Ceux qui sont à base alcaline sont solubles dans l'eau, par

l'addition d'un autre sel soluble, ils sont moins complètement précipités de leurs solutions que les stéarates et les margarates. Ces solutions, par concentration, deviennent visqueuses et finissent par se dessécher en une masse tout à fait amorphe.

Il existe des oléates acides. Les oléates à excès d'acide sont ordinairement liquides et insolubles.

Les oléates possèdent une propriété caractéristique, qui permet de les distinguer et même de les séparer des palmitates et des stéarates : ils sont solubles à froid dans l'alcool anhydre et dans l'éther.

La préparation des oléates à l'état de pureté présente quelques difficultés, en raison de la facile oxydation de l'acide au contact de l'air. On obtient un bon résultat en traitant l'oléate de baryum par le sulfate de la base qu'on veut combiner à l'acide oléique. A cet effet, on réduit les sels en poudre fine, on y ajoute de l'alcool à 85 degrés, et on maintient le tout en digestion, à une douce chaleur, dans un flacon bouchant à l'émeri. Il se fait du sulfate de baryum complètement insoluble, tandis que l'oléate reste dissous dans l'alcool; on enlève ce dernier dans un courant d'hydrogène.

Oléate d'ammonium. — Masse gélatineuse, soluble dans l'eau froide, qu'on prépare avec de l'acide oléique et de l'ammoniaque aqueuse. La dissolution se trouble à l'ébullition et perd de l'ammoniaque.

Oléate de potassium. — Le *sel neutre* se prépare en chauffant parties égales de potasse avec de l'acide oléique et de l'eau. On dissout la masse visqueuse dans l'alcool. A l'évaporation, il reste un sel blanc, friable, sans odeur, tombant en déliquescence à l'air humide. Il donne, avec 4 parties d'eau, un sirop visqueux, transparent; une plus grande quantité d'eau le décompose, et il se sépare une masse gélatineuse constituant le sel suivant.

Le *sel acide* est, sous forme d'une matière gélatineuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le soluté présentant une réaction acide au papier de tournesol.

Oléate de sodium, $C^{36}H^{33}NaO^{4}$. — On le prépare comme le sel de potassium; l'alcool absolu et bouillant le laisse déposer, par le refroidissement, à l'état cristallin. Il est soluble dans 10 parties d'eau, à 12 degrés, et dans 100 parties d'éther. Il n'est pas déliquescent. Altéré au contact de l'air, il ne cristallise plus et se dépose sous forme de gelée.

Oléate de baryum. — Poudre cristalline, légère, fusible au-dessus de 100 degrés. On a indiqué plus haut son mode de préparation.

Les *oléates de strontium* et *de calcium* sont des sels pulvérulents, analogues au précédent.

Il en est de même de ceux de *magnésie* et de *zinc.*

L'*oléate de nickel* est vert-pomme, pulvérulent; celui de *cobalt* est une poudre vert bleuâtre; celui de *cuivre* est un précipité vert, très fusible, entiè-

rement liquide à 100 degrés; celui de *chrome* est un précipité violet, mou, durcissant avec le temps.

Oléate de plomb. — Le *sel neutre*, $C^{36}H^{33}PbO^4$, se prépare en dissolvant l'acide oléique dans l'alcool absolu, ajoutant un excès de carbonate de sodium sec et chauffant doucement. Il faut opérer dans un ballon, afin de permettre aux vapeurs d'alcool d'expulser l'air ambiant; on porte ensuite à l'ébullition.

Jusqu'à réaction alcaline, on filtre rapidement, on ajoute un peu d'eau et on précipite la solution refroidie par une solution neutre d'acétate de plomb; on filtre rapidement et on dessèche dans le vide.

L'oléate neutre de plomb ainsi préparé est une poudre blanche, légère, fondant, vers 80 degrés, en un liquide jaune.

Il se dissout dans l'éther, lentement à froid, rapidement à chaud, surtout par l'agitation. Il est également soluble par le naphte et l'essence de térébenthine. Les dissolutions, saturées à chaud, se prennent en masse gélatineuse par le refroidissement.

L'*oléate basique de plomb* se prépare en faisant bouillir l'acide oléique avec un excès de sous-acétate de plomb. Il est mou à 20 degrés et presque liquide à 100 degrés.

Oléate d'argent, $C^{36}H^{33}AgO^4$. — On l'obtient par double décomposition, mais il est difficile de l'avoir pur, car il se réduit avec la plus grande facilité.

L'*éther méthylique, oléate de méthyle*, $C^2H^2(C^{36}H^{34}O^4)$, est un liquide huileux, ayant pour densité 0,879 à 18 degrés. Les vapeurs nitreuses le convertissent en élaïdate de méthyle.

L'*éther oléique, oléate d'éthyle*, $C^4H^4(C^{36}H^{34}O^4)$, se prépare en dissolvant 1 partie d'acide oléique dans 3 parties d'alcool; en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique, le liquide s'échauffe légèrement et l'éther vient se réunir à la surface du liquide. Il est incolore, d'une densité de 0,871 à 18 degrés. A la distillation, il se décompose en partie, avec formation d'alcool, de carbures d'hydrogène et un résidu de charbon.

Acide monobromoléique.

Équiv... $C^{36}H^{33}BrO^4$.
Atom... $C^{18}H^{33}BrO^2$.

Lorsqu'on ajoute à du dibromure d'acide oléique (acide stéarique dibromé) une dissolution alcoolique de potasse, la température s'élève et il se dépose du bromure de potassium. On sépare ce dernier, on ajoute de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique : il se sépare un liquide limpide, huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Abandonné dans le vide, ce liquide laisse déposer des cristaux incolores, fusibles à 35-36 degrés, constituant de l'acide stéarolique. La partie qui reste liquide constitue de l'acide oléique monobromé, retenant un peu d'acide stéarique dibromé.

L'acide monobromoléique à l'état de pureté serait sans doute susceptible de cristalliser, mais à une température inférieure à 35 degrés. Traité par l'amalgame de sodium, il reproduit l'acide oléique (Overbeck).

Acide oléique dibromé.

Équiv... $C^{36}H^{32}Br^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{18}H^{32}Br^{2}O^{2}$.

Obtenu par Overbeck en combinant l'acide stéarolique avec une molécule de brome : il y a dégagement de chaleur, sans dégagement d'acide bromhydrique.

Huile épaisse, plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle peut encore s'unir à une molécule de brome pour former un corps cristallin, fusible vers 70 degrés, le tétrabromure d'acide stéarolique, $C^{36}H^{32}Br^{4}O^{4}$ (O.).

Acide élaïdique.

Équiv... $(C^{36}H^{34}O^{4})^{n}$.
Atom... $(C^{18}H^{34}O^{2})^{n}$.

Il a été découvert par Boudet, en 1832, en étudiant l'action du réactif Poutet, de Marseille, sur les huiles non siccatives. Boudet a démontré que l'oléine, sous l'influence des vapeurs nitreuses contenues dans le réactif, éprouvait une modification isomérique, se solidifiait et se transformait en *élaïdine*. En saponifiant ce corps gras avec les alcalis, à la manière ordinaire, on retire un acide gras nouveau, solide, ayant la même composition centésimale que l'acide oléique.

Pour obtenir l'acide élaïdique pur, il faut faire passer quelques bulles de vapeurs nitreuses dans l'acide oléique, ou mieux additionner ce dernier de 1 pour 100 d'acide hypoazotique dissous dans un peu d'acide nitrique. Lorsque la solidification est complète, on traite la masse à plusieurs reprises par l'eau bouillante, afin d'enlever l'acide nitrique ; on dissout ensuite le produit dans l'alcool, et, à l'évaporation spontanée, il se dépose des tablettes nacrées d'une grande blancheur. Les eaux mères laissent un résidu onctueux, susceptible de fournir encore quelques cristaux.

Une méthode assez expéditive consiste à introduire dans un flacon de l'oléate de baryte pur, puis de l'eau et une quantité d'acide nitrique fumant, nécessaire à la saturation de la baryte.

L'acide oléique, mis en liberté, ne tarde pas à subir l'influence des vapeurs nitreuses contenues dans l'acide fumant, et à se transformer en une masse solide qui vient se rassembler à la surface du liquide. On exprime fortement ce produit entre des doubles de papier brouillard et on le fait cristalliser dans l'alcool.

L'acide élaïdique se sépare d'une solution alcoolique chaude en petites

paillettes nacrées, brillantes, rappelant celles de l'acide borique. Il fond à 44 degrés et rougit énergiquement le papier bleu de tournesol humide. Fondu, il est soluble en toutes proportions dans l'éther ; il est aussi très soluble dans l'alcool, surtout à chaud.

Soumis à l'action de la chaleur, il distille en grande partie sans altération.

Il sature les bases et dégage même l'acide carbonique des carbonates alcalins, propriété qui permet de préparer aisément plusieurs élaïdates.

Veut-on préparer, par exemple, l'*élaïdate neutre de sodium*, on chauffe simplement l'acide avec un excès de carbonate de sodium dissous dans l'eau ; on évapore à siccité, on reprend le résidu à chaud par de l'alcool à 95 degrés, lequel abandonne, par le refroidissement, des paillettes argentées, très légères, encore plus brillantes que celles de l'acide libre.

L'*élaïdate neutre de soude* se dissout facilement dans l'eau, surtout à chaud ; par un refroidissement lent, il se dépose en aiguilles brillantes ; mais, si on ajoute une grande quantité d'eau, par exemple 1000 parties pour 1 partie de sel, la liqueur d'abord limpide se trouble bientôt, devient alcaline et laisse bientôt déposer de petites paillettes cristallines de *bi-élaïdate de sodium.*

Le *sel de potassium*, qui s'obtient comme le précédent, cristallise en aiguilles légères, brillantes, solubles dans l'alcool et dans l'eau, surtout à chaud.

Le *sel d'ammonium* présente des caractères analogues.

Les élaïdates insolubles se préparent par double décomposition, au moyen d'un élaïdate soluble et d'une dissolution métallique.

L'*élaïdate de magnésium* est à la fois peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'*élaïdate de plomb*, assez soluble dans l'alcool, est insoluble dans l'eau.

L'*élaïdate de mercure* est insoluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'éther.

L'*éther méthylique*, $[C^2H^2(C^{36}H^{34}O^4)]^n$, est un liquide huileux, ayant pour densité 0,872 à 18 degrés (Laurent).

L'*éther éthylique*, $[C^4H^4(C^{36}H^{34}O^4)]^n$, a pour densité 0,868 à 18 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'éther ; l'alcool en dissout environ la huitième partie de son volume. Il distille un peu au delà de 310 degrés. Les alcalis en dissolution alcoolique le convertissent en élaïdate alcalin.

Il se prépare en faisant bouillir, au réfrigérant ascendant, 2 parties d'acide élaïdique avec 1 partie d'acide sulfurique et 4 parties d'alcool.

II. — Acide d'Oudemans.

Équiv... $C^{36}H^{34}O^4$.
Atom... $C^{18}H^{34}O^2$.

Lorsqu'on fait bouillir du bromostéarate d'argent avec de l'eau, il se fait du bromure d'argent et il se produit une masse oléagineuse qu'on sépare facile-

ment au moyen de l'alcool; ce liquide, à l'évaporation, abandonne un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe, susceptible de passer à la distillation. Suivant Oudemans, ce produit offre la composition des acides oléique et élaïdique. Il fond à 35 degrés, il est plus soluble dans l'alcool que l'acide élaïdique.

Cet acide possède une faible odeur, qu'il conserve lorsqu'on le transforme en savons. Ceux-ci peuvent être purifiés par cristallisation dans l'alcool; on peut les décomposer, de manière à remettre l'acide en liberté.

III. — Acide iodostéaridénique.

Équiv... $C^{36}H^{33}IO^4$.
Atom... $C^{18}H^{33}IO^2$.

Suivant Claus et Hassenkamp, lorsqu'on attaque l'acide ricinoléique, $C^{36}H^{34}O^4$, par de l'iode et du phosphore, en présence de l'eau, on obtient un produit huileux, brunâtre, dense, ayant pour formule $C^{36}H^{33}IO^4$.

Cet acide iodé fixe facilement une molécule de brome. Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, il fixe de l'hydrogène et se transforme en acide stéarique.

IV. — Acide oléique de Saytzeff.

Équiv... $C^{36}H^{34}O^4$.
Atom... $C^{18}H^{34}O^2 = CH^3.(CH^2)^{14}.CH : CH.CO^2H$.

Lorsqu'on chauffe, dans un appareil à reflux, 100 parties d'acide iodostéarique avec 60 parties de potasse et 200 parties d'alcool à 99 degrés, il se dépose de l'iodure de potassium. La solution décantée, évaporée pour chasser l'alcool et traitée par l'acide sulfurique dilué, fournit un acide solide qu'on purifie par cristallisation dans l'éther, transformation en sel sodique, puis en sel de zinc; on décompose ce dernier par l'acide sulfurique.

Ainsi préparé, l'acide cristallise en lamelles rhombiques, fusibles à 44-45 degrés, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Il fixe directement le brome et l'iode. Oxydé par le permanganate, il fournit l'acide dioxystéarique, fusible à 78 degrés.

Le *sel de sodium*, $C^{36}H^{33}NaO^4$, est soluble dans l'alcool et cristallisable. Il en est de même du sel de zinc, $C^{36}H^{33}ZnO^4$.

On remarquera que cet acide possède le même point de fusion que l'acide élaïdique.

D'ailleurs, les eaux mères éthérées, d'où l'acide s'est déposé, renferment de l'acide oléique ordinaire (Saytzeff et Michael).

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE OLÉIQUE ET DE SES ISOMÈRES.

ARPPE. — Produits d'oxydation des acides gras. *Soc. chim.*, V, 54.
ASSELIN. — Action dissolvante de la glycérine sur l'oléate de chaux. *Soc. chim.*, XX, 136.
BOCK. — Extraction des acides stéarique et oléique. *Soc. chim.*, XXII, 46.
BOUDET. — Découverte de l'acide élaïdique. *Ann. chim. et phys.*, II, 391 (1832).
BURG. — Action du brome sur l'acide oléique. *Soc. chim.*, III, 191.
CAMPELL. — Savon d'acide oléique. *Soc. chim.*, I, 103.
CARETTE. — Oxydation de l'acide oléique par l'acide azotique. *Soc. chim.*, XLVI, 65.
CHEVREUL. — Recherches sur les corps gras (2e mémoire). *Ann. chim. et phys.*, XCIV, 73 (1815).
DAVID. — Dosage et séparation des acides stéarique et oléique. *Soc. chim.*, XXXII, 374.
GEITEL. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide oléique. *Soc. chim.*, XLIX, 780.
GERHARDT. — Précis de chimie organique. II, 343 (1845).
GOTTLIEB. — Préparation et composition de l'acide oléique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LVII, 40.
LAURENT. — Sur l'acide élaïdique. *Ann. chim. et phys.*, LXV, 149.
LIECHTI et SUIDA. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide oléique. *Soc. chim.*, XLII, 417.
MEYER. — Recherches sur l'acide élaïdique. *Ann. chim. et phys.* [3], II, 514.
OUDEMANS. — Sur les dérivés bromés de l'acide stéarique et sur un isomère des acides oléique et élaïdique, dérivé de l'acide stéarique. *Soc. chim.*, 569 (1863).
OVERBECK. — Dérivés bromés de l'acide oléique et acide stéarolique. *Soc. chim.*, VII, 351.
REYCHLER et DE WILDE. — Transformation de l'acide oléique en acide stéarique. *Soc. chim.* [3], I, 295.
SAYTZEFF. — Oxydation de l'acide oléique par le permanganate de potassium. *Soc. chim.*, XLV, 255 et 657.
SAYTZEFF et MICHAEL. — Acide oléique dérivé de l'acide iodostéarique. *Soc. chim.*, XLIII, 518.
VIOLETTE. — Préparation d'acides gras du suint. *Soc. chim.*, XLIV, 352.
VARRENTRAPP et WILL. — Recherches sur l'acide oléique. *Ann. chim. et phys.* [3], II, 504.

XIII

ACIDES $C^{38}H^{36}O^4$ et $C^{44}H^{42}O^4$.

I. — Acide hypérodique.

Équiv... $C^{38}H^{36}O^4$.
Atom... $C^{19}H^{36}O^2$.

Syn. — *Acide dœglique.*

Acide trouvé par Scharling en 1847, dans l'huile de baleine, où il existe en combinaison avec l'alcool correspondant, associé avec l'éthal. On saponifie l'huile de l'*hypéroodon* par l'oxyde de plomb et le savon de plomb est extrait par l'éther. Liquide huileux, jaunâtre, dont l'étude est incomplète.

II. — Acide érucique.

Équiv... $C^{44}H^{42}O^4$.
Atom. . $C^{22}H^{22}O^2$.

Il a été découvert en 1849, par Darby, dans la moutarde blanche (*Sinapis alba*); sa présence a été constatée ensuite dans l'huile de colza par Websky. C'est Städeler qui reconnut l'identité de ces deux acides et démontra qu'ils appartenaient à la série acrylique. Plus récemment, Fitz l'a rencontré dans l'huile de pépin de raisins, et Reychler l'a transformé en acide bénique. Pour le préparer avec ce dernier liquide, on saponifie avec la potasse et on décompose le savon par l'acide sulfurique. Après plusieurs lavages à l'eau bouillante, les acides gras sont dissous dans l'alcool et le soluté est précipité par l'acétate de plomb. Le précipité est épuisé avec l'éther chaud, qui s'empare seulement de l'érucate de plomb, tandis que les stéarate et palmitate de plomb sont insolubles. Après évaporation de l'éther, on met l'acide en liberté et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Reimer et Will le retirent des acides de l'huile de colza; à cet effet, on saponifie l'huile de colza par la potasse alcoolique, on évapore l'alcool, et on sépare les acides gras au moyen de l'acide sulfurique, on dissout la masse dans trois fois son poids d'alcool à 95 degrés et on refroidit à zéro; l'acide érucique se dépose en beaux cristaux, qu'on presse dans des doubles de toile; on les reprend par l'alcool et on fait cristalliser à basse température, de manière à obtenir un produit fusible à 34 degrés.

L'acide érucique cristallisé en aiguilles brillantes, qui sont des prismes quadratiques, fusibles à 34 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans

l'alcool et dans l'éther. Il rancit rapidement à l'air, surtout lorsqu'on le maintient fondu. La potasse en fusion le dédouble en acides arachique et acétique (Fitz). Les vapeurs nitreuses le polymérisent et le transforment en *acide brassidique;* ces deux isomères, chauffés à 200-210 degrés avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, donnent l'acide bénique, $C^{44}H^{44}O^4$.

La même transformation a été effectuée par Reychler en chauffant en vases clos pendant quatre heures, vers 270 degrés, l'acide érucique avec 1 pour 100 de son poids d'iode.

Le mélange, qui se colore faiblement, fond au voisinage de 60 degrés; on le traite par la potasse alcoolique, on le précipite à nouveau et on le lave à l'eau, afin d'enlever en grande partie l'iode; on le purifie par cristallisations successives dans l'alcool, puis dans l'éther, jusqu'à ce que le point de fusion, qui monte graduellement, reste fixé à 74 degrés. L'acide bénique cristallise alors en lamelles brillantes, peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'éther.

Reimer et Will admettent dans l'huile de colza l'existence de trois acides, à l'état de glycérides, les *acides érucique* et *rapique*, en proportions à peu près égales, et une faible proportion d'acide bénique (1).

L'acide érucique donne avec les bases des sels bien définis, mais difficilement cristalisables ou amorphes.

Le *sel de sodium*, $C^{44}H^{41}NaO^4$, est soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{44}H^{41}BaO^4$, est sous forme de flocons blancs.

Le *sel de plomb*, $C^{44}H^{41}PbO^4$, qui se dissout dans 17 centimètres cubes d'éther bouillant (1 gramme), en exige 450 centimètres cubes à la température de 16 degrés; il est donc beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, circonstance qu'il ne faut pas perdre de vue dans l'extraction de l'acide.

Le *sel d'argent*, $C^{44}H^{41}AgO^4$, est un précipité caillebotté, qui se colore promptement à la lumière.

Lorsqu'on traite l'acide érucique ainsi que son isomère l'acide brassidique, en solution alcoolique, par l'acide chlorhydrique gazeux, il se fait des éthers éthyliques huileux, surnageant l'alcool: on les purifie en lavant à l'eau de baryte leurs solutions éthérées, puis en les soumettant à la distillation (R. et W.).

L'*érucate d'éthyle*, $C^4H^4(C^{44}H^{44}O^4)$, est une huile incolore, inodore, bouillant sans décomposition au-dessus de 360 degrés.

L'acide érucique se combine directement avec une molécule de brome pour donner un produit d'addition cristallisable, appelé improprement *acide bromérucique*, et qui est l'acide dibromobénique. Ce corps traité par la potasse alcoolique perd une molécule d'acide bromhydrique et se transforme en *acide érucique monobromé*, $C^{44}H^{41}BrO^4$; la réaction, qui se fait à froid, dégage de la chaleur et il se dépose du bromure de potassium; la liqueur est filtrée et additionnée d'acide chlorhydrique. Il se dépose un liquide huileux, jaune, qui se concrète bientôt en cristaux fusibles à 33-34 degrés.

(1) Reimer et Will, *Deuts. chem. Gesells.*, t. XIX, p. 3320; t. XX, 2365.

L'acide dibromérucique, $C^{44}H^{40}Br^2O^4$, se forme par l'union directe du brome avec l'acide bénoléique, en quantités calculées.

Il est en lamelles brillantes, fusible à 46-47 degrés, plus dense que l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. La potasse alcoolique l'attaque à 150 degrés, en régénérant de l'acide bénoléique.

Anhydrides érucique et brassidique.

Équiv... $C^{88}H^{82}O^6 = C^{44}H^{40}O^2(C^{44}H^{42}O^4)$.
Atom... $C^{44}H^{82}O^3 = (C^{22}H^{41}O)^2O$.

Chauffé au bain-marie avec du trichlorure de phosphore, l'acide érucique fournit un liquide incolore; celui-ci, additionné d'alcool, laisse surnager un corps huileux, peu soluble dans l'alcool bouillant, qui se transforme à la longue en acide érucique. C'est l'anhydride érucique, très soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme, solidifiable dans un mélange réfrigérant.

L'anhydride brassidique, qui se prépare de la même manière, fond à 28-29 degrés.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac dans les solutions éthérées et refroidies de ces anhydrides, on obtient les acides correspondants. Celui de l'acide érucique cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 84 degrés. L'amide brassidique, un peu moins soluble que son isomère, ne fond qu'à 90 degrés.

Les *anilides éruciques* s'obtiennent en faisant bouillir les anhydrides ou les acides avec l'aniline. Ils sont peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et la benzine. L'anilide érucique fond à 55 degrés; l'anilide brassidique, à 78 degrés (R. et W.).

Acide brassidique.

D'après Websky, l'acide érucique se comporte comme l'acide oléique sous l'influence des vapeurs nitreuses : il se polymérise et se transforme en un acide, l'acide brassidique d'Haussknecht.

On le prépare en chauffant jusqu'à 60-70 degrés l'acide érucique avec de l'acide nitrique étendu; dès qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, on refroidit et on fait cristalliser le produit concret dans l'alcool. Celui-ci abandonne par le refroidissement des écailles blanches, brillantes, fusibles à 60 degrés (H.), à 56 degrés (Fitz). Reimer et Will chauffent jusqu'à fusion le mélange et ajoutent de l'azotite de sodium; on le purifie par cristallisation dans l'alcool chaud.

Il est moins soluble dans l'alcool et dans l'éther que son isomère.

Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; les autres sont insolubles dans l'eau.

Le *sel de sodium*, $C^{44}H^{41}NaO^{4}$, cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, électrisables, fondant vers 200 degrés en se décomposant.

Le *sel de magnésium*, qui est insoluble dans l'eau, peut être obtenu à l'état cristallisé dans l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE

Darby. — Sur l'acide érucique du *Sinapis alba*. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIX, 1.
Fitz. — Sur la composition de l'huile de pépins de raisin. *Soc. chim.*, XVI, 307.
Haussknecht. — Sur quelques dérivés de l'acide érucique. *Soc. chim.*, IX, 481.
Otto. — Sur l'acide érucique. *Soc. chim.*, I, 148 (1864); V, 463.
Reimer et Will. — Sur quelques dérivés des acides érucique et brassidique. *Soc. chim.* XLVIII, 140.
Reychler. — Transformation par l'iode de l'acide érucique en acide bénique. *Soc. chim.* [3]. I, 296.
Scharling. — Acide dœglique ou hypérodique retiré de l'huile de baleine. *Annuaire de chimie*, 361 (1849); *Journ. pharm. et chim.*, XXIX, 76.

CHAPITRE II

TROISIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

GÉNÉRALITÉS. — CLASSIFICATION.

Les acides de la troisième famille sont des acides incomplets susceptibles pour se saturer de fixer deux molécules d'hydrogène :

$$C^{2n}H^{2n-4}O^4 + 2H^2 = C^{2n}H^{2n}O^4,$$

ou deux molécules de corps haloïdes, comme le chlore :

$$C^{2n}H^{2n-4}O^4 + 2Cl^2 = C^{2n}H^{2n-4}Cl^4O^4,$$

ou enfin deux molécules d'un hydracide, comme l'acide bromhydrique :

$$C^{2n}H^{2n-4}O^4 + 2HBr = C^{2n}H^{2n-2}Br^2O^4.$$

Mais le produit d'addition peut s'arrêter à une molécule ; c'est ce qui a lieu ordinairement avec l'hydrogène, car on ne parvient que rarement à fixer directement deux molécules d'hydrogène.

Les acides de la troisième famille prennent naissance dans les circonstances suivantes :

1° En fixant les éléments de l'acide carbonique sur un dérivé métallique des carbures incomplets $C^{2n}H^{2n-2}$. C'est ainsi que l'acétylène sodium peut fixer l'acide carbonique pour engendrer l'acide propargylique ou acétylène-carbonique :

$$C^4HNa + C^2O^4 = C^6HNaO^4,$$

acide qui est à l'acétylène ce que l'acide acétique est au formène :

$$C^2H^3Na + C^2O^4 = C^4H^3NaO^4;$$

2° En combinant les acides de la deuxième famille avec les halogènes et en enlevant ces derniers à l'état d'hydracide par une solution alcoolique de potasse :

$$C^{2n}H^{2n-2}O^4 + Br^2 = C^{2n}H^{2n-2}Br^2O^4,$$
$$C^{2n}H^{2n-2}Br^2O^4 = 2HBr + C^{2n}H^{2n-4}O^4;$$

3° En traitant par la potasse alcoolique les dérivés monosubstitués de ces mêmes acides :

$$C^{2n}H^{2n-3}BrO^4 = HBr + C^{2n}H^{2n-4}O^4;$$

4° En introduisant dans une molécule d'acide acétique deux fois un radical alcoolique non saturé $C^{2n}H^{2n-1}$, comme le radical allyle par exemple.

Les homologues supérieurs des acides $C^{2n}H^{2n-4}O^4$, fixent volontiers de l'oxygène pour engendrer des acides à huit équivalents d'oxygène, $C^{2n}H^{2n-4}O^8$, l'oxydation ayant lieu au moyen de l'acide azotique fumant ; mais il arrive aussi que la molécule se scinde pour former des acides bibasiques $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, et des acides $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ qui renferment moitié moins de carbone dans leurs molécules :

$$2C^{32}H^{28}O^4 + 7O^2 = C^{32}H^{28}O^8 + C^{16}H^{14}O^8 + C^{16}H^{14}O^6.$$

La plupart des acides $C^{2n}H^{2n-4}O^4$ sont des produits de laboratoire. Cependant quelques-uns existent dans la nature, surtout ceux à équivalents élevés, comme l'acide linoléique des huiles siccatives.

Voici la liste de ceux qui sont actuellement connus :

Acide propargylique	$C^6H^2O^4$.
— tétrolique	$C^8H^4O^4$.
— de Roser	$C^{10}H^6O^4$.
— sorbique (2 isomères)	$C^{12}H^8O^4$.
— benzoléique	$C^{14}H^{10}O^4$.
— diallylacétique (1 isomère)	$C^{16}H^{12}O^4$.
— lauronolique	$C^{18}H^{14}O^4$.
— camphique (1 isomère)	$C^{20}H^{16}O^4$.
— undécolique (1 isomère)	$C^{22}H^{18}O^4$.
. . . .	. . . . .
— myristolique	$C^{28}H^{24}O^4$.
— diaményle-valérianique (?)	$C^{30}H^{26}O^4$.
— palmitolique	$C^{32}H^{28}O^4$.
— élæomargarique	$C^{34}H^{30}O^4$.
— linoléique (1 isomère)	$C^{36}H^{32}O^4$.
. . . .	. . . . .
— bénolique	$C^{44}H^{40}O^4$.

I

ACIDE PROPARGYLIQUE.

Équiv... $C^6H^2O^4$.
Atom... $C^3H^2O^2 = CH : C.CO^2H$.

SYN. — *Acide propiolique, Acide acétylène-carbonique.*

Il prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide acétylène-dicarbonique avec de l'eau, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique; en évaporant à sec la solution sous la cloche sulfurique, l'acide reste à l'état cristallin (Bandrowski).

$$C^8H^2O^8 = C^2O^4 + C^6H^2O^4.$$

L'opération est plus régulière lorsqu on opère sur l'acétylène-dicarbonate de potassium (B.):

$$C^8HKO^8 = C^2O^4 + C^6HKO^4.$$

On ajoute de l'acide sulfurique étendu et on agite avec l'éther, qui s'empare de l'acide libre.

L'acide propargylique est un liquide incolore, bouillant vers 144 degrés, et se solidifiant à + 4 degrés, pour prendre la forme de longs prismes fusibles à + 6 degrés. Il possède une odeur forte, rappelant celle de l'acide acétique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il est peu stable, car il se colore en brun à l'air.

L'amalgame de sodium le transforme en acide propionique :

$$C^6H^2O^4 + 2H^2 = C^6H^6O^4.$$

Il se combine au brome pour donner l'acide dibromacrylique, fusible à 85 degrés. Il s'unit également aux hydracides pour engendrer des monodérivés par substitution de l'acide acrylique : par exemple, avec l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide β-chloracrylique, etc.

Le nitrate d'argent donne, à froid, un précipité blanc, détonant par le choc; à chaud, il y a réduction ; avec une solution argentique ammoniacale, on obtient un précipité cristallin, qui jaunit rapidement et détone par la chaleur ou par le choc. L'acide libre réduit les chlorures mercurique et platinique.

L'acide propargylique est un corps doublement incomplet, à la manière de l'acétylène, qui peut successivement fixer une et deux molécules de brome par exemple; aussi peut-il se polymériser, et même beaucoup plus facilement que le carbure dont il dérive. En effet, lorsqu'on l'expose pendant quelques semaines à l'action de la lumière, mais à l'abri du contact de l'air, il se transforme en

petits cristaux, peu solubles dans l'eau, fusibles au-dessus de 300 degrés. On trouve ce produit dans les eaux mères, qui ont fourni l'acide propargylique préparé au moyen de l'acétylène-dicarbonate de potassium, lorsque ces eaux mères sont restées pendant longtemps exposées à la lumière solaire. Il se fait, dans ce cas, de l'*acide trimésique* (Baeyer) :

$$3\,C^6H^2O^4 = C^{18}H^6O^{12},$$

polymérisation qui correspond à la transformation de l'acétylène en benzine sous l'influence de la chaleur :

$$3\,C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Les propargylates sont des sels cristallisables, mais peu stables.

Le *propargylate de potassium*, C^6HKO^4, préparé comme il a été dit plus haut, est sous forme de beaux cristaux, transparents, brillants, solubles dans l'eau. Il cristallise avec une molécule d'eau.

A 105 degrés, il détone et se transforme en une masse grise, amorphe, volumineuse. Sa dissolution aqueuse présente les caractères suivants :

1° Elle donne, avec une solution aqueuse de nitrate d'argent, un précipité soyeux, brillant, cristallisé en paillettes, détonant à chaud;

2° Avec une solution ammoniacale de chlorure de cuivre, un précipité vert clair qui détone également par la chaleur (B.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^6H^2O^4)$, se prépare en chauffant au bain-marie, pendant quarante minutes, 5 parties d'acide acétylène-dicarbonique avec 15 parties d'alcool et 12 parties d'acide sulfurique concentré; on opère en tubes scellés. On traite le produit de la réaction par l'eau, on épuise par l'éther, on sèche et on distille (Baeyer).

Liquide huileux, soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, bouillant à 119 degrés. Il donne, avec une solution ammoniacale de chlorure de cuivre, un précipité blanc, cristallin.

ACIDE CHLOROPROPARGYLIQUE.

Équiv... C^6HClO^4.
Atom... $C^3HClO^2 = CCl : C.CO^2H$.

L'acide β-dichloracrylique n'est pas sensiblement attaqué par l'eau, même à une température de 150 degrés, mais l'eau de baryte bouillante produit une réaction énergique. En opérant dans un appareil à reflux et dans un courant d'hydrogène, il se produit un phénomène d'incandescence, accompagné d'une violente explosion. En opérant dans un appareil à reflux et dans un courant d'hydrogène, il se dégage un gaz absorbable par le brome, et on obtient du tétrabromochloréthane, C^4HClBr^4, corps cristallisable, fusible à 33-34 degrés. Le gaz dégagé dans la réaction est donc du chloracétylène, C^4HCl :

$$C^6H^2Cl^2O^4 = C^2O^4 + HCl + C^4HCl.$$

Lorsqu'on chauffe avec précaution, à une température ne dépassant pas 70 degrés, il se forme du chloropropargylate de baryum :

$$C^6H^2Cl^2O^4 + 2\,BaHO^2 = BaCl + 2\,H^2O^2 + C^6HClBaO^4.$$

On sursature avec précaution par l'acide chlorhydrique, et on enlève l'acide chloré au moyen de l'éther.

Le *sel d'argent*, qui est peu soluble dans l'eau, détone par la chaleur, par le choc et au contact de l'acide sulfurique. Traité par les acides faibles, il laisse dégager du chloracétylène (Bischof et Wallach).

ACIDE BROMOPROPARGYLIQUE.

Équiv... C^6HBrO^4.
Atom... $C^3HBrO^2 = CBr : C.CO^2H$.

Attaqué par la baryte bouillante en excès, l'acide mucobromique se convertit en acides malonique et formique :

$$C^8H^2Br^2O^6 + 3\,H^2O^2 = 2\,HBr + C^2H^2O^4 + C^6H^4O^8.$$

Mais on obtient des produits bromés intermédiaires lorsqu'on introduit à froid l'acide mucobromique dans une bouillie d'hydrate de baryum; celle-ci disparaît peu à peu et est remplacée par des cristaux nacrés de bromacrylate de baryum. L'eau mère de ce sel, sursaturée par l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther, cède à ce dernier un corps qui cristallise en longs prismes clinorhombiques, fusibles à 104 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, ainsi que dans la benzine bouillante; il se fait en même temps une petite quantité d'aiguilles plus solubles, qui fondent entre 50 et 70 degrés.

Le corps, fusible vers 104 degrés, est un mélange d'acide dibromacrylique et d'acide bromopropargylique, celui-ci prenant naissance d'après l'équation suivante :

$$C^8H^2Br^2O^6 + H^2O^2 = HBr + C^2H^2O^4 + C^6HBrO^4.$$

L'acide bromopropargylique cristallise dans l'éther en longs prismes, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, beaucoup moins dans le sulfure de carbone et la ligroïne. Il est très instable; toutefois, lorsqu'on le chauffe avec précaution jusqu'à 100 degrés, il se sublime en partie. Bouilli avec de l'eau, il se dédouble en acide carbonique et en bromacétylène :

$$C^6HBrO^4 = C^2O^4 + C^4HBr.$$

Il en est de même avec de l'acide de baryte en excès, à cela près que, dans ce dernier cas, il se forme aussi beaucoup d'acide malonique :

$$C^6HBrO^4 + 2\,H^2O^2 = HBr + C^6H^4O^8.$$

L'acide bromopropargylique se combine aisément aux haloïdes pour engendrer des dérivés de substitution appartenant à la série acrylique.

Le *sel de baryum*, $C^6BrBaO^4 + 2H^2O^2$ (?), est en prismes pointus, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool; l'éther précipite de la solution alcoolique un sel qui ne contient qu'une molécule d'eau de cristallisation (Hill). Bouilli avec de l'eau, il se dédouble d'après l'équation suivante :

$$2C^6BrBaO^4 + H^2O^2 = C^2O^4 + C^2Ba^2O^6 + 2C^4HBr.$$

Le *sel d'argent*, C^6BrAgO^4, est un précipité amorphe que l'eau, même à froid, décompose en acide carbonique et en bromacétylure d'argent :

$$C^6BrAgO^4 = C^2O^4 + C^4BrAg.$$

Il détone lorsqu'on le chauffe au voisinage de 100 degrés.

ACIDE IODOPROPARGYLIQUE.

Équiv... C^6HIO^4.
Atom... $C^3HIO^2 = CI : C.CO^2H$.

Il a été obtenu par Baeyer en prenant pour point de départ l'iodopropargylate d'éthyle, $C^4H^4(C^6HIO^4)$, qu'on prépare en traitant le composé encore humide du cuivre avec le propargylate d'éthyle par une solution d'iode. Cet éther iodé, fusible à 68 degrés, donne l'acide libre lorsqu'on le chauffe avec une solution étendue de l'acide.

Il est solide, cristallisable, fusible à 140 degrés.

Traité par un courant de vapeur d'eau, l'iodopropargylate de baryum fournit un corps qui paraît être l'iodacétylène, C^4HI; il se fait, en effet, un mélange d'iodure et d'acétylénure cuivreux, quand on traite ce corps par le chlorure cuivreux ammoniacal. Ce carbure iodé est un liquide soluble dans l'eau, vénéneux, qui se solidifie à basse température et semble se transformer alors en benzine triiodée symétrique :

$$3C^4HI = C^{12}H^3I^3.$$

Les *iodopropargylates de potassium, de baryum, de cuivre* et *d'argent* sont des sels peu stables, déliquescents, que la chaleur décompose facilement.

L'acide iodopropargylique s'unit aisément aux haloïdes et aux hydracides.

Avec l'acide bromhydrique, on obtient l'*acide bromo-iodacrylique*, fusible à 96 degrés.

Avec l'acide iodhydrique, on forme l'acide β-diiodacrylique, $C^6H^2I^2O^4$, qui cristallise en prismes, fusibles à 133 degrés.

L'*acide triiodacrylique*, $C^6HI^3O^4$, se prépare en chauffant au réfrigérant ascendant, pendant deux heures, une solution de l'acide iodopropargylique et d'iode en excès dans l'éther. Cet acide, qui fond à 207 degrés, se colore en rouge à la lumière.

En remplaçant l'acide par un mélange de brome et d'iode, on obtient l'acide diiodobromacrylique, fusible à 182 degrés (Stolz).

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE PROPARGYLIQUE.

Baeyer. — Sur les combinaisons polyacétyléniques. *Soc. chim.*, XLV, 751.
— Iodopropargylate d'éthyle et acide iodopropargylique. *Soc. chim.*, XLVI, 63.
— Polymérisation de l'acide propargylique. *Soc. chim.*, XLVII, 59.
Bandrowski. — Recherches sur l'acide acétylène-dicarbonique. *Soc. chim.*, XXXIV, 239.
— Sur le propargylate de potassium. *Soc. chim.*, XXXVI, 325.
— Recherches sur l'acide propargylique. *Soc. chim.*, XXXIX, 455.
Bischoff et Wallach. — Sur l'acide chloropropargylique et le chloracétylène. *Soc. chim.*, 31, 233; XXXIII, 182.
Henry. — Sur l'iodure de propargyle. *Soc. chim.*, XLIII, 433.
Hill. — Acide bromopropiolique. *Americ. chem. Journ.*, III, 121.
Homolka. — Sur l'acide iodopropargylique. *Soc. chim.*, XLVI, 64.
Jackson et Hill. — Acide bromopropiolique. *Soc. chim.*, XXXII, 204.
Stolz. — Sur l'acide iodopropargylique. *Soc. chim.*, XLVI, 830.

II

ACIDE TÉTROLIQUE.

Équiv... $C^8H^4O^4$.
Atom... $C^4H^4O^2 = CH^3.C \vdots C.CO^2H$.

Syn. — *Acide allylène-carbonique.*

FORMATION.

Il a été préparé en 1871 par Geuther en attaquant par la potasse bouillante l'acide chlorotétracrylique (acide β-chlorocrotonique) ou encore en décomposant l'éther éthylique de cet acide chloré par la potasse alcoolique en excès :

$$C^8H^5ClO^4 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^8H^4O^4.$$

Il a été préparé synthétiquement par Lagermark en faisant réagir l'acide carbonique sur l'allylénure de sodium :

$$C^6H^3Na + C^2O^4 = C^8H^3NaO^4.$$

Théoriquement, l'absorption de l'acide carbonique par le dichlorallylène-sodium, $C^6H^4Cl^2Na^2$, devrait conduire à la synthèse de l'acide citraconique ou de son isomère, $C^{10}H^6O^8$; mais l'expérience indique que dans cette réaction, il y a formation d'acide tétrolique (Pinner) :

$$C^6H^4Cl^2Na^2 + C^2O^4 = 2\,NaCl + C^8H^4O^4.$$

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Pour le préparer, on prend pour point de départ le chlorotétracrylate d'éthyle brut obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther acétylacétique. On fait bouillir pendant trois heures, au réfrigérant ascendant, 50 parties de ce produit avec 80 parties de potasse caustique, 480 parties d'eau et 100 parties d'alcool. Après avoir chassé l'alcool, on acidifie le liquide avec de l'acide sulfurique, et on distille pour enlever l'acide chlorisocrotonique non attaqué; on agite ensuite le résidu avec de l'éther, qui s'empare de l'acide tétrolique. A l'évaporation, l'éther abandonne une masse cristalline brunâtre, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Il cristallise en tablettes rhomboïdales, transparentes, fusibles à 76°,5 (G.), à 96 degrés (L.), distillant de 197 à 205 degrés, en se décomposant partielle-

ment (L.); il peut être sublimé. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il se dédouble nettement en acide carbonique et en allylène :

$$C^8H^4O^4 = C^2O^4 + C^6H^4.$$

L'acide tétrolique fixe directement à froid deux molécules de chlore.

Il s'unit à une molécule de brome pour engendrer un produit d'addition fusible à 95-97 degrés. Comme l'acide dibromocrotonique, cet acide bromé, $C^8H^4Br^2O^4$, se dédouble avec dégagement d'acide carbonique lorsqu'on cherche à lui enlever son brome. Chauffé avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, il donne de l'argent réduit et du bromure d'argent, tandis que la solution filtrée abandonne par le refroidissement de fines aiguilles, fusibles à 115-116 degrés, constituant un polymère de l'allylène bromé C^6H^3Br (Pinner) :

$$C^8H^4Br^2O^4 + AgHO^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^6H^3Br.$$

Une solution alcoolique d'acide tétrolique fixe le gaz chlorhydrique pour former de l'éther β-chlorocrotonique :

$$C^8H^4O^4 + HCl + C^4H^6O^2 = H^2O^2 + C^4H^4(C^8H^5ClO^4).$$

Chauffé vers 105 degrés, avec une solution concentrée de potasse, l'acide tétrolique se dédouble en acide carbonique et acétone, avec un peu d'acide acétique. Attaqué par le permanganate de potassium, il fournit de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique.

La plupart des tétrolates sont solubles dans l'eau, même celui d'argent. La propriété que possède l'acide tétrolique de réduire les sels des métaux précieux, notamment ceux d'or, d'argent et de mercure, est caractéristique.

Le *tétrolate d'ammonium*, $C^8H^3(AzH^4)O^4$, est sous forme d'une masse gommeuse. Il cristallise cependant avec le temps et fond alors à 145 degrés (Lagermark).

Le *sel de potassium*, $C^8H^3KO^4$, est anhydre à 100 degrés. Il se dissout dans l'alcool qui l'abandonne à l'état cristallin.

Le *sel de sodium* présente les mêmes caractères.

Les *sels de magnésium*, *de calcium* et *de baryum* retiennent trois équivalents d'eau de cristallisation.

Le *sel de zinc*, $C^8H^3ZnO^4 + Aq$, cristallise en petits prismes qui sont solubles dans l'alcool absolu.

Le *sel de cadmium*, $C^8H^3CdO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles qui se dissolvent à 150 degrés dans 40 parties d'alcool à 92 degrés.

Le *sel de plomb*, $C^8H^3PbO^4 + Aq$, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles. Il se dissout à 20 degrés dans 65 parties d'alcool à 92 degrés. Il est décomposé par l'eau bouillante.

Le *sel de cuivre*, $C^8H^3CuO^4 + nAq$, cristallise en tablettes rhombiques, d'une couleur bleue.

Le *sel d'argent*, $C^8H^3AgO^4$, se décompose déjà à la température ordinaire, avec dépôt d'allylénure d'argent :

$$C^8H^3AgO^4 = C^2O^4 + C^6H^3Ag.$$

Le *chlorure de tétrolyle*, $C^8H^3ClO^2$, obtenu par l'action du trichlorure de phosphore sur le sel sodique, est un corps très peu stable, qui se convertit en une masse charbonneuse lorsqu'on le chauffe un peu au-dessus de 120 degrés.

Traité par l'alcoolate de sodium, il ne se convertit pas en éther tétrolique, comme on devait s'y attendre, mais en chlorure d'éthyle et en tétrolate de sodium :

$$C^8H^3ClO^2 + C^4H^5NaO^2 = C^4H^5Cl + C^8H^3NaO^4.$$

On a vu plus haut qu'il ne s'éthérifie pas non plus en présence de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE TÉTROLIQUE.

FRIEDRICH. — Action des alcalis sur les dérivés halogénés des acides crotoniques. Acide tétrolique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXIX, 319, 342, 365; *Soc. chim.*, XLI, 587; XLII, 28.

GEUTHER. — Sur l'acide éthyldiacétique et quelques-uns de ses dérivés. *Soc. chim.*, XVI, 107.

KALBAUM. — Sur les acides crotoniques monochlorés. *Soc. chim.*, XXXIV, 488.

LAGERMARK. — Synthèse de l'acide tétrolique. *Soc. chim.*, XXXIII, 158; XXXV, 171.

PINNER. — Synthèse de l'acide tétrolique au moyen du dichlorallylène. *Soc. chim.*, XXXVI, 666.

III

ACIDE $C^{10}H^6O^4$.

Il a été trouvé par Roser (W.) dans les eaux mères de la préparation de l'acide térébique.

Il cristallise en grosses lamelles, fusibles à 206 degrés, assez solubles dans l'eau (Roser, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, XL, 293).

Son étude reste à faire.

IV

ACIDES $C^{12}H^8O^4$.

I. — Acide sorbique.

Équiv... $C^{12}H^8O^4$.
Atom... $C^6H^8O^2 = C(C^3H^7).C(CO^2H)$ (?).

HISTORIQUE.

Ce nom a été donné primitivement par Donavan à un acide contenu dans le suc du sorbier des oiseaux; mais Braconnot et Houton-Labillardière ont démontré son identité avec l'acide malique de Scheele. En saturant partiellement le suc du sorbier avec la chaux, Merck a obtenu à la distillation un corps huileux, acide, à odeur aromatique, ayant pour densité 1,068 à 15 degrés et bouillant à 221 degrés. Reprenant cette étude, Hofmann, en 1859, trouva qu'en chauffant le produit de Merck avec une lessive de potasse, l'acide chlorhydrique mettait en liberté un acide huileux, qui se prenait bientôt en une bouillie cristalline; il remarqua que l'acide chlorhydrique employé directement conduisait au même résultat. Il admit dès lors que, dans le suc du sorbier, il y avait un acide particulier, huileux, l'acide parasorbique, susceptible de se transformer en un acide isomérique et cristallisable, l'acide sorbique. Suivant Barringer et Fittig, l'acide parasorbique n'est autre chose que de l'acide sorbique impur. Ce qu'il y a de certain, c'est que tous deux fournissent sous l'influence de l'hydrogène naissant un seul et même corps, l'acide hydrosorbique.

PROPRIÉTÉS.

L'acide sorbique cristallise dans un mélange hydroalcoolique en longues aiguilles, fusibles à 134°,5, pouvant être volatilisées, surtout dans un courant de vapeur d'eau. Il est à peine soluble dans l'eau froide, facilement cristallisable dans l'eau bouillante, très soluble dans l alcool et dans l'éther.

L'amalgame de sodium le transforme en acide hydrosorbique, $C^{12}H^{10}O^4$, mais l'hydrogénation ne va pas jusqu'à l'acide saturé $C^{12}H^{12}O^4$. — Il s'unit à l'acide bromhydrique fumant pour donner un acide bibromocaproïque, $C^{12}H^{10}Br^2O^4$, que les réducteurs transforment en acide caproïque normal. En solution sulfocarbonique, il fixe une ou deux molécules de brome pour former un dibromure et un tétrabromure; ce dernier, stable avec l'eau, est décomposé par le carbonate de sodium en donnant naissance à plusieurs produits (Stahl, Londsberg et Engelhorn).

L'acide sorbique est un acide monobasique assez puissant, décomposant rapidement les carbonates. D'après ses constantes d'éthérification, Menschutkine le considère comme un acide tertiaire, auquel il donne pour formule atomique :

$$C^6H^8O^4 = CO^2H.C \vdots C^4H^7.$$

Les *sels de potassium* et *de sodium* sont très solubles, difficilement cristallisables.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^7BrO^4$, se prépare en faisant bouillir l'acide avec du carbonate de baryum. Il est très soluble dans l'eau ; en ajoutant de l'alcool à sa dissolution aqueuse, il se précipite en écailles satinées, anhydres, à peine plus solubles à chaud qu'à froid.

Le *sel de chaux* se prépare d'une manière analogue et présente les mêmes caractères.

Le *sel d'ammonium*, $C^{12}H^7(AzH^4)O^4$, cristallise en belles aiguilles qui perdent de l'ammoniaque à l'air et dont la dissolution concentrée présente avec les réactifs les caractères suivants :

Chlorure de calcium : précipité blanc, cristallin.

Chlorures de baryum, de strontium, de magnésium : pas de précipité.

Alun ammoniacal : à froid, il se sépare de l'acide; à chaud, il se fait un précipité soluble dans l'éther. Mêmes phénomènes avec l'alun de chrome.

Sulfate de fer : précipité amorphe, jaune sale.

Sulfate de nickel : précipité verdâtre, amorphe.

Sulfate de manganèse : précipité blanc, grenu.

Sulfate de zinc : précipité formé de fines aiguilles, incolores.

Sulfate de cuivre : précipité bleu verdâtre.

Acétate de plomb, azotate mercureux, sublimé : précipités blancs, amorphes.

L'*éther sorbique*, $C^4H^4(C^{12}H^8O^4)$, se prépare en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide sorbique. Il bout à 195°,5; son odeur rappelle celle de l'éther benzoïque.

Le *chlorure*, $C^{12}H^7ClO^2$, se prépare au moyen de l'acide et du perchlorure de phosphore.

En chauffant l'acide sorbique avec la baryte hydratée, Hofmann a obtenu du carbonate de baryum et un liquide aromatique, qui n'a pas été examiné.

Acide sorbique dichloré.

Équiv... $C^{12}H^6Cl^2O^4$.

Atom... $C^6H^6Cl^2O^2 = \left.\begin{matrix} CH^2:CCl \\ CH^3.CCl \end{matrix}\right\rangle C.CO^2H.$

Obtenu par Demarcay en attaquant par le perchlorure de phosphore l'éther diacétylacétique.

Corps solide, qui cristallise en fines aiguilles.

II. — Acide isosorbique.

Équiv... $C^{12}H^{8}O^{4}$.
Atom... $C^{6}H^{8}O^{2} = \begin{matrix} CH^{3} \\ CH^{3} \end{matrix} \rangle CH.C \vdots C.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide isopropylacétylène-carbonique.*

Lagermark et Elketow ont obtenu cet acide en faisant réagir l'acide carbonique sur l'isopropylacétylène sodé :

$$C^{10}H^{7}Na + C^{2}O^{2} = C^{12}H^{7}NaO^{4}.$$

Malheureusement, il est accompagné d'une petite quantité d'un acide plus hydrogéné, $C^{12}H^{10}O^{4}$, qui n'a pu être éliminé:

C'est un corps liquide, susceptible de se combiner directement à l'acide bromhydrique pour engendrer un produit d'addition ayant pour formule : $C^{12}H^{10}Br^{2}O^{4}$.

III. — Acide de Mielck.

On combine l'acide pyrotérébique avec le brome, ce qui fournit un produit d'addition cristallisé, l'acide dibromocaproïque, $C^{12}H^{10}Br^{2}O^{4}$, qui cristallise dans le sulfure de carbone en cristaux volumineux, incolores, fusibles à 99 degrés. Traité par la potasse alcoolique, il perd tout son brome et donne l'acide de Mielck :

$$C^{12}H^{10}Br^{2}O^{4} + 2KHO^{2} = 2KBr + 2H^{2}O^{2} + C^{12}H^{8}O^{4}.$$

C'est une masse cristalline, assez soluble dans l'eau, fondant à 93-96 degrés, volatilisable dans la vapeur d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{7}BaO^{4}$, est amorphe.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE SORBIQUE ET DE SES ISOMÈRES.

Barringer et Fittig. — Recherches sur les acides sorbique et parasorbique. *Soc. chim.*, XV, 93.
Elketow et Lagermark. — Synthèse des acides pyrotérébique et isosorbique. *Soc. chim.*, XXXIII, 160.
Hofmann (W.). — Acides parasorbique et sorbique *Ann. der Chem. und Pharm.*, CX, 129; *Rép. de chim.*, 307 (1859); *Journ. de pharm. et chim.* [3], XXXVI, 227.
Menschutkine. — Éthérification de l'acide sorbique. *Deuts. chem. Gesells.*, 153 (1880).
Mielck. — Action du brome sur l'acide pyrotérébique. *Soc. chim.*, XXVI, 398.
Stahl, Lansberg et Engelhorn. — Sur les acides sorbique et hydrosorbique. *Soc. chim.*, XXXIV, 653.

V

ACIDES $C^{14}H^{10}O^4$.

ACIDE BENZOLÉIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^4$.
Atom... $C^7H^{10}O^2$.

SYN. — *Acide hydrobenzoïque.*

Il a été préparé par Hermann en fixant deux molécules d'hydrogène sur 'acide benzoïque :

$$C^{14}H^6O^4 + 2H^2 = C^{14}H^{10}O^4.$$

On met dans une cornue tubulée de l'acide benzoïque avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre à chaud, puis on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium et on porte à l'ébullition. Afin que le soluté reste toujours acide, on y fait passer un courant de gaz chlorhydrique. A la fin de l'opération, alors qu'il s'est formé une certaine quantité de chlorure de sodium et que la liqueur n'est plus acide, on distille jusqu'à ce que l'odeur d'amandes amères ait disparu; le résidu de la cornue est agité avec de l'éther qui enlève un produit aldéhydique; on filtre et on précipite l'acide benzoléique par l'acide chlorhydrique. On remet l'acide dans la cornue et on recommence l'opération, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique sépare un produit huileux qui ne se fige pas à froid.

Suivant Hermann, il se fait dans cette opération de l'alcool benzylique, de l'acide benzoléique et un aldéhyde mixte, aromatique, cristallin, ayant pour formule $C^{28}H^{14}O^4$, isomérique avec l'hydrobenzoïne de Zinin. Une partie de l'acide benzoïque perd de l'oxygène et gagne de l'hydrogène pour se transformer en alcool :

$$C^{14}H^6O^4 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{14}H^8O^2.$$

Une autre partie fixe directement de l'hydrogène et fournit de l'acide benzoléique.

L'acide benzoléique ainsi préparé est une huile assez fluide, volatile, acide, douée d'une odeur désagréable, rappelant celle de la valériane. Il est plus lourd que l'eau, et sa densité est plus grande que celle des acides gras. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il chasse à chaud seulement l'acide carbonique des carbonates alcalins.

Les benzoléates de sodium et de calcium sont peu solubles dans l'alcool bouillant et ne se précipitent pas par le refroidissement en évaporant leurs

dissolutions dans le vide; il reste une poudre blanche qui peut être pulvérisée et qui attire rapidement l'humidité. Ils sont peu stables et s'oxydent à l'air.

Lorsqu'on dissout l'acide libre dans l'alcool et qu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique, on obtient l'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^8O^4)$, liquide incolore, transparent, fluide, ayant l'odeur des éthers valérianiques (Hermann).

D'après R. Otto, lorsqu'on fait réagir l'amalgame de sodium sur une solution concentrée d'acide hippurique dans la soude caustique, il se fait du glycocolle et de l'acide hydrobenzylurique :

$$2C^{18}H^9AzO^6 + 4H^2 = C^4H^5AzO^4 + C^{32}H^{24}AzO^8.$$

En chauffant cet acide avec une lessive alcaline concentrée, il passe à la distillation de l'acide benzylique. Si on sursature le résidu non volatil avec de l'acide chlorhydrique, il se précipite des produits huileux, qui cristallisent et qu'on traite par un lait de chaux; le soluté filtré, traité à l'ébullition par un courant d'acide carbonique, laisse déposer par le refroidissement un sel qui cristallise en aiguilles et qui a pour composition :

$$C^{14}H^9CaO^4.$$

Sa formation, ainsi que celle des produits qui l'accompagnent, répond à l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{32}H^{24}AzO^8}_{\text{Acide hydrobenzylurique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Alcool benzylique.}} + \underbrace{C^{14}H^{10}O^4}_{\text{Acide benzoléique.}}$$

Tous les faits précédents méritent confirmation.

BIBLIOGRAPHIE

Hermann. — Action de l'hydrogène naissant sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, IV, 124.
Otto. — Action de l'amalgame de sodium sur l'acide hippurique. *Soc. chim.*, V, 379.

VI

ACIDES $C^{16}H^{12}O^{4}$.

I. — Acide diallylacétique.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{4}[C^{6}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})]$.
Atom... $C^{8}H^{12}O^{2} = CH(C^{3}H^{5})^{2}.CO^{2}H$.

L'acide diallylacétique a été préparé par Wolff, en décomposant le diallylacéto-acétate d'éthyle au moyen d'une dissolution concentrée de potasse ; et par Reboul, en traitant le même éther à 100 degrés par de la baryte hydratée :

$$C^{4}H^{4}[C^{6}H^{4}.C^{6}H^{4}(C^{8}H^{6}O^{6})] + 2KHO^{2} = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{16}H^{11}KO^{4}.$$

Il se fait en même temps du diallylacétone et de l'acide carbonique :

$$C^{4}H^{4}[C^{6}H^{4}.C^{6}H^{4}(C^{8}H^{6}O^{6})] + 2KHO^{2} = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{2}K^{2}O^{6} + C^{6}H^{4}[C^{6}H^{4}(C^{6}H^{6}O^{2})].$$

Suivant Conrad et Bischoff, l'acide diallylmalonique se dédouble à chaud en acide carbonique et en acide diallylacétique :

$$C^{6}H^{4}[C^{6}H^{4}(C^{6}H^{4}O^{8})] = C^{2}O^{4} + C^{16}H^{12}O^{4}.$$

Schatzki attaque par l'acide iodhydrique l'éther diallyloxalique, ce qui fournit de l'acide iododiallylacétique qu'on transforme en acide allylacétique, au moyen de l'amalgame de sodium, dans un milieu acidifié par l'acide sulfurique.

L'acide diallylacétique est un liquide huileux, doué d'une odeur désagréable, bouillant à 219-220 degrés (Bischoff et Conrad), à 221-222 degrés (Wolff), à 224-226 degrés (Reboul). Sa densité est de 0,9578 à 13 degrés (R.), 0,9495 à 25 degrés (W.). Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. On peut le volatiliser dans la vapeur d'eau.

Il est oxydé par le permanganate de potassium avec formation d'acide carbonique et d'acide oxalique ; l'acide azotique, d'une densité de 1,2, le convertit en acide carballylique (W.). L'amalgame de sodium est sans action sur lui (R.).

Lorsqu'on le dissout dans l'acide bromhydrique fumant, une affusion d'eau dépose un liquide huileux, neutre, ayant pour formule $C^{16}H^{13}BrO^{4}$. C'est la bromodipropylacétolactone, ou, si l'on veut, l'anhydride de l'acide $C^{16}H^{15}BrO^{6}$, que l'eau bouillante transforme en acide bromé et en lactone non bromé bouillant à 235-240 degrés, renfermant sans doute $C^{16}H^{12}O^{4}$.

Dissous dans le chloroforme ou le sulfure de carbone, le brome réagit sur

l'acide allylacétique; il se dégage de l'acide bromhydrique et on obtient une huile neutre, épaisse, ayant pour formule $C^{16}H^{11}Br^{3}O^{4}$. Il se forme d'abord en tétrabromure, qui perd une molécule d'acide bromhydrique pour se convertir en tribromodipropylaeétolactone :

$$C^{16}H^{12}Br^{4}O^{4} = HBr + C^{16}H^{11}Br^{3}O^{4}.$$

Le *diallylacétate de potassium*, $C^{16}H^{11}KO^{4}$, est un sel cristallisable, très déliquescent (W.).

Le *sel de baryum* est amorphe, très soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{11}BaO^{4} + H^{2}O^{2}$, est en lamelles, plus solubles à froid qu'à chaud (W.).

Le *sel d'argent* est en petites écailles brillantes, à peine solubles dans l'eau (W.). Obtenu par double décomposition, il cristallise en belles aiguilles soyeuses, légères, assez solubles dans l'eau bouillante (Reboul). D'après Bischoff et Conrad, 100 parties d'eau en prennent seulement 0,41 à 15 degrés et 0,754 à l'ébullition.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{12}O^{4})$, est un liquide léger, d'une odeur suave, passant à 195 degrés.

L'*acide iodo-allylacétique*, $C^{16}H^{11}IO^{4}$, se prépare en abandonnant à froid, pendant quelques jours, un mélange formé de 17 parties d'acide diallyloxalique et de 45 parties d'acide iodhydrique fumant :

$$C^{16}H^{12}O^{6} + HI = H^{2}O^{2} + C^{16}H^{11}IO^{4}.$$

C'est un acide cristallisable, peu stable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

II. — Acide subérène-carbonique.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{12}O^{2} = C^{7}H^{11}.CO^{2}H$.

Obtenu par Spiegel en faisant bouillir l'acide chlorosubérique avec une lessive de soude :

$$C^{16}H^{13}ClO^{4} + KHO^{2} = KCl + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{12}O^{4}.$$

Il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 53-54 degrés; il se volatilise avec la vapeur d'eau et se condense en lamelles nacrées. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine.

Traité par l'amalgame de sodium, il fixe une molécule d'hydrogène et se transforme en acide *subérène-carbonique*, corps liquide, distillable avec l'eau.

Il s'unit facilement au brome pour engendrer un produit d'addition,

$C^{16}H^{12}Br^{2}O^{4}$, auquel la potasse alcoolique enlève une molécule d'acide bromhydrique pour fournir un nouvel acide (Spiegel).

BIBLIOGRAPHIE

Conrad. — Préparation des dérivés mono et bisubstitués de l'éther malonique. *Soc. chim.*, XXXIII, 70.

Conrad et Bischoff. — Sur l'éther malonique comme moyen de synthèse. *Soc. chim*, XXXV, 240.

Hyelt. — Action du brome et de l'acide bromhydrique sur l'acide diallylacétique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 291.

Reboul. — Recherches sur la synthèse des acides $C^{2n}H^{2n-2}O^{4}$ et $C^{2n}H^{n-4}O^{4}$: acides allyl et diallylacétiques. *Soc. chim.*, XXIX, 227.

Schatzki. — Sur l'acide diallyloxalique et sa transformation en acide allylacétique. *Soc. chim.*, XLV, 183.

Spiegel. — Sur le subérone et l'acide subérène-carbonique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 199.

Wolff. — Sur l'éther diallylacéto-acétique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXX, 256.

VII

ACIDES $C^{18}H^{14}O^4$.

ACIDE LAURONOLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{14}O^4$.
Atom... $C^9H^{14}O^2 = C^8H^{13}.CO^2H$.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'*acide camphanique* de Wreden, $C^{20}H^{14}O^8$, il passe à la distillation deux corps isomères, l'acide lauronolique et la campholactone :

$$C^{20}H^{14}O^8 = C^2O^4 + C^{18}H^{14}O^4.$$

On arrive à un meilleur rendement lorsqu'on chauffe à 200 degrés, en tubes scellés, le camphanate de baryum avec un peu d'eau. La réaction terminée, on acidifie avec de l'acide sulfurique et on distille ; on neutralise le produit de la distillation avec de la soude, et on agite avec l'éther pour enlever l'anhydride ; l'acide libre est alors extrait de son sel sodique.

L'acide lauronolique est un liquide huileux, incolore, assez soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, ayant une grande tendance à se transformer dans son isomère, transformation qui s'opère soit par la distillation, soit en présence d'un acide, surtout à l'ébullition.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{13}CaO^8 + 3Aq$, cristallise en aiguilles arborescentes, caractéristiques. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{13}AgO^4$, est un précipité floconneux, peu stable, qui noircit au voisinage de 100 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

WORINGER. — Acides camphanique et lauronolique. *Soc. chim.*, 381.

VIII

ACIDES $C^{20}H^{16}O^{4}$.

I. — Acide camphique.

Équiv... $C^{20}H^{16}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{16}O^{2}$.

PRÉPARATION.

Il a été préparé en 1859 par Berthelot, en même temps que le camphol, en faisant réagir une solution alcoolique de potasse sur le camphre du Japon :

$$2C^{20}H^{16}O^{2} + KHO^{2} = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{20}H^{15}KO^{4}.$$

En ajoutant de l'eau au contenu des tubes, on précipite le camphre et le camphol, tandis que le camphate de potassium reste dissous. On évapore de manière à chasser l'alcool, et on ajoute à la liqueur refroidie de l'acide sulfurique dilué, tout en laissant une légère réaction alcaline, due au carbonate de potassium plutôt qu'à l'alcali libre. Par concentration, il se sépare du sulfate de potassium ; on reprend par l'alcool qui laisse de côté les sulfate et carbonate de potassium ; la solution alcoolique est évaporée et reprise par l'alcool. Il reste finalement un liquide sirupeux, incristallisable, pouvant être amené à l'état solide ; en l'additionnant d'acide sulfurique, il se sépare une matière résinoïde, plus dense que l'eau, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. C'est de l'acide camphique impur. La solution de son sel sodique, sans action sur les sels terreux proprement dits, précipite les sels de fer, de zinc, de plomb, de cuivre, d'argent, et ces précipités sont solubles dans l'acide acétique. Ils sont même solubles dans une grande quantité d'eau, à la manière des borates (B.).

Kachler a émis l'opinion que l'acide camphique de Berthelot n'était autre chose qu'un mélange d'acide campholique, $C^{20}H^{18}O^{4}$, et d'une matière acide résinoïde. Mais Wheeler a fait l'analyse de l'acide camphique, ainsi que celle du camphate de plomb, et ces analyses confirment la formule $C^{20}H^{16}O^{4}$.

Pour le préparer, Montgolfier dissout 100 parties de camphre dans 300 parties de xylène, et ajoute peu à peu 12 parties de sodium ; on fait bouillir légèrement le soluté et on y fait passer lentement 25 à 30 litres d'air sec, ce qui exige une dizaine d'heures ; on distille la majeure partie du carbure, on ajoute de l'eau et on concentre au bain-marie, puis on neutralise avec précaution avec de l'acide sulfurique étendu : il se sépare d'abord une matière résineuse solide, ensuite de l'acide camphique contenant de la résine, et, en dernier lieu, de

l'acide camphique sensiblement pur. Le dernier précipité est repris par une lessive étendue de potasse, qui laisse la résine indissoute; on précipite alors par un acide.

PROPRIÉTÉS.

L'acide camphique est sous forme d'une masse visqueuse, qui devient solide sous la cloche sulfurique.

Il exige environ 600 parties d'eau pour se dissoudre, à la température de 19 degrés, et le soluté rougit le tournesol. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en flocons filamenteux; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il dérive à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = + 15^\circ,45.$$

Chauffé graduellement, il commence par se décomposer vers 250 degrés, avec production d'eau, de carbures huileux et d'un acide visqueux, plus lourd que l'eau. Il reste un résidu charbonneux dans la cornue.

Chauffé à 200 degrés pendant quelques heures, en tubes scellés, avec deux cents fois son poids d'eau, il donne naissance à un liquide visqueux, plus lourd que l'eau, possédant une odeur de térébenthine, imparfaitement soluble dans les alcalis étendus. Chauffé à 100 degrés avec de l'acide chlorhydrique, il se détruit complètement en donnant des produits neutres.

Il ne fixe pas l'hydrogène pour se transformer en acide campholique. Oxydé par le permanganate de potassium, il engendre plusieurs produits, notamment de l'acide camphorique.

Les *camphates alcalins* sont peu solubles dans l'eau, à peine solubles dans les lessives alcalines.

Les *camphates de plomb* et *de zinc* fondent au-dessous de 100 degrés et se solidifient par le refroidissement sous forme d'une masse résineuse, cassante.

Le *camphate de cuivre*, $C^{20}H^{15}CuO^4$, se prépare en ajoutant à une solution aussi neutre que possible de camphate sodique une solution de sulfate de cuivre. Il se fait un précipité volumineux qu'on lave à l'eau froide et qu'on dessèche.

Poudre bleu verdâtre, inaltérable à 140 degrés, fondant à une température plus élevée en un liquide noir qui se décompose. Il donne avec l'alcool concentré un soluté d'un très beau vert; il est soluble en partie dans la benzine, l'éther et le chloroforme; ces dissolvants, comme l'alcool lui-même, déterminant la formation d'un sel acide soluble et d'un sel basique insoluble.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de camphate et de formiate de calcium, il y a régénération de camphre ordinaire, et, en même temps, production de camphrène.

II. — Acide campholénique.

Équiv... $C^{20}H^{16}O^4$.
Atom... $C^{10}H^{16}O^2$.

Le nitrile de cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe le camphoroxime de Nägeli avec le chlorure acétique :

$$C^{20}H^{17}AzO^2 = H^2O^2 + C^{20}H^{15}Az.$$

On saponifie ce nitrile par la potasse alcoolique :

$$C^{20}H^{15}Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{20}H^{16}O^4.$$

L'acide campholénique est un liquide incolore, bouillant à 254-255 degrés il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

Lorsqu'on chauffe à 250 degrés, en tubes scellés, le campholénate d'ammonium, il perd une molécule d'eau et se convertit en un amide fusible à 124 degrés, l'isocamphoroxime de Nägeli, $C^{20}H^{17}AzO^2$; traité à son tour par le perchlorure de phosphore, cet amide perd une molécule d'eau et reproduit le nitrile de l'acide campholénique (Goldschmidt et Zurrer).

BIBLIOGRAPHIE

Berthelot. — Acide camphique. *Ann. chim. et phys.* [3], LVI, 94; *Soc. chim.*, XVII, 390.

Golschmidt et Zurrer. — Recherches sur le camphre : acide campholénique. *Soc. chim.*, XLIV, 378.

Kachler. — Recherches sur le groupe camphorique. *Soc. chim.*, XVII, 419.

Montgolfier. — Préparation et propriétés de l'acide camphique. *Ann. chim. et phys.* [5], XIV, 70; *Soc. chim.*, XXXI, 529.

Wheeler. — Recherches sur l'acide camphique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLI, 84 (1868).

IX

ACIDES $C^{22}H^{18}O^4$.

I. — Acide undécolique.

Équiv... $C^{22}H^{18}O^4$.
Atom... $C^{12}H^{18}O^2$.

L'acide undécylique, retiré par distillation sous pression réduite de l'huile de ricin, s'unit directement au brome dissous dans le sulfure de carbone pour engendrer un dérivé dibromé, $C^{22}H^{20}Br^2O^4$. Soumis à froid à l'action de la potasse alcoolique, ce corps ne perd qu'une molécule d'acide bromhydrique; mais à chaud, vers 180 degrés et en tubes scellés, il perd tout son brome :

$$C^{22}H^{20}Br^2O^4 = 2HBr + C^{22}H^{18}O^4.$$

Il ne faut guère chauffer plus de deux heures pour obtenir ce résultat ; un chauffage trop longtemps prolongé rend difficile la purification du produit.

L'acide undécolique, purifié par fusion dans l'eau chaude, fond à 59°,5; il peut être distillé sans altération sous pression réduite. Il est presque insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

Lorsqu'on le dissout à chaud dans l'alcool faible, il se dépose par le refroidissement en lamelles minces et brillantes.

Il forme avec les bases des sels bien définis, généralement cristallisables.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^{17}CaO^4 + Aq$, est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{17}BaO^4$, exige 212 parties d'eau à 15°,5 pour se dissoudre.

Le *sel d'argent* est anhydre.

Fondu avec de la potasse caustique, l'acide undécolique engendre un acide heptylique bouillant à 220-222 degrés, probablement l'acide œnanthylique.

L'acide azotique fumant l'attaque à froid, avec production d'acide azélaïque, $C^{18}H^{16}O^8$.

II. — Acide diéthényléthylisopropylacétique.

Équiv... $C^{22}H^{18}O^4$.
Atom... $C^{11}H^{18}O^2 = C^5H^7(C^2H^5)(C^2H^3)^2O^2$ (?).

Suivant Geuther, Frölich et Looss, lorsqu'on fait réagir vers 160 degrés l'oxyde de carbone sur un mélange d'isovalérianate de sodium et d'alcoolate de sodium, il se forme plusieurs acides qu'on peut séparer par distillation fractionnée, notamment un acide qui passe de 270 à 280 degrés et qui paraît répondre à la formule ci-dessus.

BIBLIOGRAPHIE

Krafft. — Transformation de l'acide undécylique dibromé en acide undécolique. *Soc. chim.*, XXXII, 629.

Looss, Frölich et Geuther. — Nouvelles synthèses d'acides organiques par l'oxyde de carbone. *Soc. chim.*, XXXV, 568.

X

ACIDES $C^{28}H^{24}O^{4}$.

ACIDE MYRISTOLIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{24}O^{4}$.
Atom... $C^{14}H^{24}O^{2}$.

Tandis que le brome n'attaque que très difficilement l'acide myristique, $C^{28}H^{28}O^{4}$, même à 120 degrés, le chlore est vivement absorbé à la lumière, à une température de 100 degrés. L'acide brut qui résulte de cette chloruration est éthérifié et l'éther est saponifié à 160 degrés par la potasse alcoolique. L'acide libre, mis en liberté par l'acide chlorhydrique, est transformé en sel sodique, puis, par précipitations fractionnées, en sel de baryum. Les premières portions sont constituées par du myristate de baryum; les dernières renferment un acide huileux qui se concrète à +12 degrés. C'est l'acide myristolique de Massino, qui jouit de la curieuse propriété de donner avec le sucre et l'acide sulfurique la réaction de Pettenkofer.

Acide dibromomyristolique.

Équiv... $C^{28}H^{22}Br^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{14}H^{22}Br^{2}O^{2}$.

L'acide myristolique, dissous dans l'éther, absorbe deux molécules de brome pour former un acide tétrabromomyristique, $C^{28}H^{24}Br^{4}O^{4}$. La solution éthérée de cet acide perd par simple évaporation deux molécules d'acide bromhydrique pour engendrer un acide dibromomyristolique qui régénère l'acide fusible à 120 degrés sous l'influence du zinc et de l'acide chlorhydrique.

BIBLIOGRAPHIE

Massino. — Sur quelques dérivés de l'acide myristique. *Soc. chim.*, XXXIV, 650.

XI

ACIDES $C^{30}H^{26}O^{4}$.

Aucun acide répondant à cette formule n'est connu avec certitude.

Peut-être faut-il attribuer cette composition à l'acide incomplet qui prend naissance, en même temps que l'acide aménylvalérianique, lorsqu'on attaque par l'oxyde de carbone, vers 160 degrés, un mélange d'amylate et de valéria-

nate de sodium. Il passe entre 300 et 305 degrés un corps qui paraît être l'*acide diaményle-valérianique*, $C^{30}H^{26}O^4$; en atomes :

$$C^{15}H^{26}O^2 = C^5H^8(C^5H^9)^2O^2.$$

XII

ACIDES $C^{32}H^{28}O^4$.

I. — Acide palmitolique.

Équiv... $C^{32}H^{28}O^4$.
Atom... $C^{16}H^{28}O^2$.

Il prend naissance lorsqu'on attaque à 180 degrés le bromure d'acide hypogéique par la potasse alcoolique :

$$C^{32}H^{30}Br^2O^4 + 2KHO^2 = 2KBr + 2H^2O^2 + C^{32}H^{28}O^4.$$

En traitant le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique, il se précipite une masse jaunâtre qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'acide palmitolique cristallise en aiguilles blanches, satinées; il fond à 42 degrés et se concrète par le refroidissement en une masse cristalline confuse. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on attaque l'acide palmitolique par l'acide azotique fumant, il se dégage des vapeurs nitreuses, et on obtient trois corps dont les quantités relatives varient avec la température : l'aldéhyde subérique, les acides subérique et palmitoxylique :

$$2C^{32}H^{28}O^4 + 7O^2 = C^{16}H^{14}O^6 + C^{16}H^{14}O^8 + C^{32}H^{28}O^8.$$

Il se combine avec une molécule de brome pour former un dibromure $C^{32}H^{28}Br^2O^4$, et avec deux molécules pour donner un tétrabromure $C^{32}H^{28}Br^4O^4$, qui cristallise en lamelles d'un jaune clair. Toutefois, dans ce dernier cas, la réaction est accompagnée d'un dégagement d'acide bromhydrique et il y a production d'un corps non cristallisé.

Le *palmitolate d'ammonium* est soluble dans l'eau; par une évaporation lente, il se dépose en petits cristaux mal définis, qui perdent de l'ammoniaque à l'air.

Les *sels de potassium* et *de sodium* sont incristallisables.

Le *sel d'argent* se prépare en dissolvant l'acide dans l'alcool; on ajoute de l'azotate d'argent en excès, puis goutte à goutte de l'ammoniaque, tant qu'il se forme un précipité.

Poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'alcool et l'éther froids, noircissant rapidement à la lumière. L'alcool bouillant lui enlève une partie de son acide.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{27}BaO^4$, se prépare en versant dans une solution alcoolique de l'acide une solution alcoolique concentrée de chlorure de baryum. Il est à peine soluble dans l'eau et l'alcool froid; l'alcool bouillant l'abandonne par le refroidissement sous forme d'une masse cristalline.

Le *sel de cuivre* est un précipité amorphe, d'un bleu vert (Schröder, *Soc. chim.*, VII, 188).

Acide bromopalmitolique.

Équiv... $C^{32}H^{27}BrO^4$.
Atom... $C^{16}H^{27}BrO^2$.

Il se forme lorsqu'on décompose par la potasse alcoolique bouillante le bibromure d'acide hypogéique monobromé :

$$C^{32}H^{29}Br^3O^4 + 2KHO^2 = 2KBr + 2H^2O^2 + C^{32}H^{27}BrO^4.$$

Masse brune, plus dense que l'eau, fusible à 31 degrés, soluble dans l'alcool et dans l'éther (Schröder, *Soc. chim.*, IX, 375).

II. — Acide linoléique.

Équiv... $C^{32}H^{28}O^4$ (?).
Atom... $C^{16}H^{28}O^2$ (?).

Jusque dans ces derniers temps, on a attribué à l'acide linoléique, contenu à l'état de glycéride dans la plupart des huiles siccatives, la formule $C^{32}H^{28}O^4$; mais cet acide ayant été transformé en acides contenant trente-six équivalents de carbone, comme les acides stéarique, linusique et sativique, il convient de lui attribuer pour formule $C^{36}H^{32}O^4$. Il devient alors un isomère de l'acide stéarolique.

XIII

ACIDES $C^{34}H^{30}O^4$.

ACIDE ÉLÆOMARGARIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{30}O^4$.
Atom... $C^{17}H^{30}O^2$.

Suivant Clöez, les graines oléagineuses de l'*Elæococca vernicia* (Euphorbiacées), ou arbre à huile de la Chine et de la Cochinchine, contiennent 41 pour 100 d'un liquide très siccatif formé de deux glycérides, l'élæomargarine

et l'élæoline. Cette huile, extraite à froid ou au moyen de l'éther, reste liquide dans l'obscurité ; exposée à la lumière, elle se solidifie, sans changer de poids.

En la traitant à chaud et à l'abri de l'air par une solution au cinquième de potasse alcoolique, elle se saponifie. Le savon formé, décomposé par une solution aqueuse d'acide phosphorique, donne un mélange de deux acides gras : l'un solide, à la température ordinaire, l'acide élæomargarique ; l'autre liquide, l'acide élæolique.

Le premier, débarrassé par expression de la plus grande partie du corps liquide, est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Si, au lieu de décomposer par l'acide phosphorique le produit brut de la saponification, on laisse refroidir la solution alcoolique, il se dépose un sel cristallisé, qu'on comprime entre plusieurs doubles de papier. En le redissolvant à chaud dans l'alcool à 85 degrés, il cristallise par le refroidissement et constitue l'élæomargazate de potassium à l'état de pureté. En décomposant ce sel par une solution étendue d'acide phosphorique, on met l'acide en liberté. Après l'avoir lavé à l'eau, on le fait cristalliser dans l'alcool et on le dessèche sous la cloche sulfurique.

L'acide élæomargarique cristallise en lamelles rhomboïdales, fusibles à 48 degrés ; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et l'essence de pétrole. Exposé à l'air, il s'altère rapidement en absorbant de l'oxygène. Il se transforme en une masse molle, translucide, qui durcit avec le temps et finit par se transformer en un vernis résineux.

L'*élæomargarate de potassium*, $C^{34}H^{29}KO^{4}$, est cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse concentrée se décompose par une affusion d'eau en un *sel acide*, qui se dépose sous forme de paillettes nacrées, contenant moitié moins de potasse que le sel neutre.

L'*élæomargarate de plomb* est insoluble dans l'éther, tandis que l'élæolate de plomb est soluble dans ce véhicule.

Lorsqu'on saponifie l'huile d'élæococca, solidifiée à la lumière, on obtient finalement un acide isomère qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 85 degrés, fond à 71 degrés. Clöez lui donne le nom d'*acide stéarolique*, qu'il convient de changer en celui d'*acide élæostéarolique*, afin d'éviter toute confusion avec l'acide stéarolique d'Overbeck.

BIBLIOGRAPHIE

Clöez. — Sur la matière grasse de la graine de l'arbre à huile de la Chine. *Compt. rend.*, LXXXI, 469 ; *Soc. chim.*, XXVI, 286.

— Sur l'huile d'élæococca et sur sa modification solide, produite par l'action de la lumière. *Compt. rend.*, LXXXII, 591 ; *Soc. chim.*, XXVIII, 23.

XIV

ACIDES $C^{36}H^{32}O^{4}$.

I. — Acide stéarolique.

Équiv... $C^{36}H^{32}O^{4}$.
Atom... $C^{18}H^{32}O^{2}$.

L'acide stéarolique a été préparé par Overbeck en attaquant en vase clos, à 100 degrés, l'acide monobromoléique par une dissolution alcoolique de potasse :

$$C^{36}H^{33}BrO^{4} + KHO^{2} = KBr + H^{2}O^{2} + C^{36}H^{32}O^{4}.$$

Le dibromure d'acide oléique, traité de la même manière, conduit au même résultat :

$$C^{36}H^{34}O^{4}Br^{2} + 2KHO^{2} = 2KBr + 2H^{2}O^{2} + C^{36}H^{32}O^{4}.$$

Il cristallise en prismes, longs d'un pouce environ, fusibles à 48 degrés. Il est très stable, d'un blanc éclatant qui passe au brun vers 250 degrés; il se volatilise ensuite en grande partie sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, davantage dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Il ne paraît pas susceptible de s'unir avec l'hydrogène naissant, mais il fixe directement une ou deux molécules de brome, en dégageant de la chaleur, pour former un dibromure huileux, $C^{36}H^{32}Br^{2}O^{4}$, et un tétrabromure cristallisable, $C^{36}H^{32}Br^{4}O^{4}$, fusible vers 70 degrés.

Lorsqu'on fait réagir la potasse alcoolique sur le dibromure d'acide monobromoléique, on obtient un *acide monobromostéarolique*, $C^{36}H^{31}BrO^{4}$, que la potasse alcoolique, vers 170 degrés, transforme en acide stéarolique.

En ajoutant goutte à goutte de l'acide azotique fumant dans de l'acide stéarolique refroidi, il y a dégagement de chaleur, il se produit une liqueur verdâtre, qui laisse déposer un produit granuleux formé de trois corps différents : l'aldéhyde azélaïque $C^{18}H^{16}O^{6}$, l'acide azélaïque $C^{18}H^{16}O^{8}$, l'acide stéaroxylique $C^{36}H^{32}O^{8}$, le premier de ces corps étant le plus abondant (Overbeck). Suivant Limpach, cet aldéhyde ne prend pas naissance, mais il y a formation d'un troisième acide, l'acide pélargonique.

Lorsqu'on fond l'acide stéarolique avec la potasse caustique, à une température suffisante seulement pour produire la décomposition, on obtient par l'eau une dissolution qui laisse précipiter par l'acide chlorhydrique un acide solide, fondant à 54 degrés et présentant la composition de l'acide myristique. En faisant réagir l'alcali à une température moins élevée et en arrêtant l'opération dès qu'il se produit un dégagement gazeux, on obtient un acide oléagi-

neux, brun, qu'on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Il possède la composition de l'acide hypogéique, $C^{32}H^{30}O^4$, mais il fond à 21 degrés et se solidifie à 17 degrés (Marasse).

L'acide stéarolique donne avec les bases des sels qui cristallisent pour la plupart. Les sels alcalins donnent avec l'eau bouillante une liqueur savonneuse, limpide, avec formation de sels acides, également cristallisables.

Le *stéarolate d'ammonium* se prépare en versant une solution chaude d'acide stéarolique dans de l'ammoniaque aqueuse : il se dépose par le refroidissement des lamelles nacrées. Par une évaporation lente, on obtient de grandes tables rhombiques.

Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, l'alcoo et l'éther. A l'ébullition, son soluté fournit un sel acide sous forme d'aiguilles cristallines.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{31}BaO^4$, est cristallin, très stable, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il commence à se décomposer vers 200 degrés, sans entrer en fusion.

Le *sel de calcium*, $C^{36}H^{31}CaO^4 + Aq$, est en aiguilles cristallines, agglomérées, groupées concentriquement. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Vers 150 degrés, il perd son eau de cristallisation et fond en une masse vitreuse.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{31}AzO^4$, est un précipité blanc, granuleux, noircissant lentement à la lumière. Il est soluble dans l'alcool bouillant, qui le décompose partiellement, à peine soluble dans l'éther (Overbeck).

II. — Acide linoléique.

Équiv... $C^{36}H^{32}O^4$.
Atom... $C^{18}H^{32}O^2$.

Syn. — *Acide chanvroléique, Acide linolique.*

L'acide linoléique existe à l'état de glycéride dans la plupart des huiles siccatives, comme celles de lin, de chènevis, de noix, de pavot. On lui a d'abord attribué pour formule $C^{32}H^{28}O^4$, mais sa transformation en acide stéarique, fusible à 69 degrés, conduit à la formule $C^{36}H^{32}O^4$, formule confirmée par les travaux les plus récents, notamment ceux d'Hazura, de Dieff, de Peters, etc. Toutefois, suivant Hazura, l'acide linoléique retiré de l'huile de lin contient toujours une certaine quantité d'*acide linolénique*, $C^{36}H^{30}O^4$.

Pour retirer l'acide linoléique de l'huile de lin, Schüler saponifie ce produit par la potasse, décompose le savon par l'acide sulfurique et soumet le liquide à l'action d'un mélange réfrigérant pour opérer la séparation des acides gras solides.

Mülder précipite le soluté aqueux de la saponification par l'acétate de plomb, épuise le précipité plombique par l'éther et décompose le produit dissous par l'acide chlorhydrique. Les acides mis en libertés sont traités par l'alcool; par

concentration il se dépose d'abord de l'acide palmitique, puis de l'acide myristique en petite quantité, tandis que l'acide linoléique reste dans les eaux mères. Malheureusement, il s'oxyde partiellement dans le cours du traitement.

Pour le retirer de l'huile de chènevis, Hazura abandonne dans un endroit très frais l'huile obtenue par expression, afin de séparer la majeure partie des acides gras solides. On décante la partie liquide, on la dissout dans l'alcool et on saponifie par l'ammoniaque en excès. Le savon ammoniaçal, repris par l'eau, est précipité par le chlorure de baryum; le sel barytique est essoré, séché, épuisé par l'éther; enfin, la solution éthérée, décomposée par l'acide chlorhydrique, est lavée à l'eau et distillée dans un courant d'hydrogène : on obtient ainsi un *acide chanvroléique*, identique avec l'acide linoléique extrait de l'huile de lin et privé d'acide linolénique.

Lorsqu'on soumet l'acide linoléique, retiré de l'huile de lin, à la distillation dans le vide, les trois quarts environ du produit passent, vers 290 degrés, à une pression de 80 millimètres, sous forme d'un liquide incolore, ayant à 15 degrés une densité de 0,918 (Norton et Richardson). Cette expérience vient à l'appui des résultats obtenus par Hazura, car elle semble indiquer que le produit ci-dessus est un mélange de deux acides.

L'acide linéoléique est un liquide huileux, qui reste encore liquide à — 18 degrés ; sa densité, à 14 degrés, est égale à 0,9206; il est très fluide, jaune clair, sans odeur, comme l'acide oléique ordinaire. Il s'oxyde facilement à l'air, perd sa fluidité et se transforme finalement en un produit solide, neutre, insoluble dans l'éther, constituant la *linoxyne* de Mülder; celui-ci admet qu'il y a d'abord formation d'un acide oxylinoléique, et que l'huile de lin, exposée en couches minces à la lumière, fournit également de la linoxyne, ainsi que des acides carbonique, formique, acétique, acrylique, glycérique; la chaleur et la lumière, certains oxydes métalliques, comme la litharge et le minium, activent singulièrement l'oxydation soit de l'huile de lin, soit de l'acide linoléique.

Chauffé en tubes scellés, à 200-210 degrés, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe, l'acide linoléique se convertit en acide stéarique, fusible à 69 degrés (Peters, Dieff et Reformansky).

Oxydés par le permanganate de potassium, en solution alcaline, les acides oléiques retirés des huiles de pavot, de noix et de chènevis fournissent de l'*acide sativique*, $C^{36}H^{36}O^{12}$, ou acide tétraoxystéarique, fusible à 162 degrés; lorsqu'on opère avec l'acide retiré de la graine de lin, il est accompagné d'un autre acide, fusible seulement à 203 degrés, l'*acide linusique* ou acide hexaoxystéarique, provenant de l'acide linolénique.

Soumis à l'action du brome, en solution acétique, l'acide linoléique pur ne fournit qu'un seul produit d'addition, ayant pour composition $C^{36}H^{32}Br^{4}O^{4}$, le tétrabromure d'acide linolénique (tétrabromure d'acide chanvroléique d'Hazura); avec l'acide retiré de l'huile de lin, ce dérivé est accompagné d'un hexabromure $C^{36}H^{30}Br^{6}O^{4}$, fusible à 177 degrés, l'hexabromure d'acide linolénique (voy. *Acide linolénique*).

Le tétrabromure d'acide linoléique cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 114-115 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique et le chloroforme. A l'exception des sels alcalins, ses

sels sont insolubles dans l'eau. Tous sont insolubles dans l'éther. Soumis à l'action de l'hydrogène naissant (amalgame de sodium en solution alcaline, zinc et acide acétique, étain et acide chlorhydrique), ce tétrabromure régénère l'acide linoléique pur.

Par fusion avec la potasse, l'acide linoléique donne plusieurs produits, notamment de l'acide myristique, les acides formique et acétique, ainsi qu'une petite quantité d'acide azélaïque (B. et H.).

Les linoléates sont incristallisables, rapidement oxydables à l'air. A l'exception des sels alcalins, ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'éther. Les sels d'ammonium, de sodium, de manganèse et de plomb sont solubles dans l'alcool; les autres sont insolubles.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE STÉAROLIQUE ET DE L'ACIDE LINOLÉIQUE.

Dieff et Reformansky. — Oxydation des acides ricinolique et linoléique. *Soc. chim.*, XLVIII, 367.
Hazura. — Acide chanvroléique. *Soc. chim.*, XLVIII, 514.
— Acides oléiques siccatifs. *Soc. chim.*, XLIX, 140.
Hazura et Bauer. — Recherches sur l'acide chanvroléique. *Soc. chim.*, XLVI, 674.
Hazura et Friedreich. — Sur les acides oléiques siccatifs. *Soc. chim.*, XLVIII, 515.
Limpach. — Oxydation de l'acide stéarolique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XC, 297.
Maratte. — Action de la potasse en fusion sur l'acide stéarolique. *Soc. chim.*, XIII, 59.
Michael et Saytzeff. — Sur les acides oxystéariques de diverses provenances. *Soc. chim.*, XLVIII, 516.
Müller. — Sur les huiles siccatives. *Ann. Néerland.*, I, 141; *Soc. chim.*, VII, 508.
Norton et Richardson. — Distillation de l'acide linoléique. *Soc. chim.*, XLIX, 267.
Oudemans. — Sur l'huile de lin. *Jahresb. der Chem.*, 308 (1858).
Overbeck. — Dérivés de l'acide oléique : acide stéarolique. *Soc. chim.*, VII, 352.
Peters. — Transformation de l'acide linoléique en acide stéarique. *Soc. chim.*, XLVII, 581.
Sacc. — Recherches sur l'acide oléique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, LI, 213.
Shüler. — Acide linoléique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CI, 252.
Sussenguth. — Sur les linoléates. *Zeits. f. Chem.*, 563 (1865).

XV

ACIDE BÉNOLIQUE.

Équiv... $C^{44}H^{40}O^4$.
Atom... $C^{22}H^{40}O^2$.

Lorsqu'on attaque à une température de 150 degrés le bromure de l'acide érucique par une solution alcoolique de potasse, on obtient, après sept à huit heures de chauffe, une masse blanche qui, dissoute dans l'eau et traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un acide solide, l'acide bénolique d'Haussknecht :

$$C^{44}H^{42}Br^2O^4 + 2KHO^2 = 2KBr + 2H^2O^2 + C^{44}H^{40}O^4.$$

Cet acide cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores, brillantes, réunies en faisceaux. Il fond à 57°,5. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

Il s'unit à une molécule de brome pour donner un bromure $C^{44}H^{40}Br^2O^4$, qui cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 46-47 degrés; en présence d'un excès de brome, et en évitant une élévation de température, il y a formation d'un tétrabromure, $C^{44}H^{40}Br^4O^4$.

L'acide azotique ordinaire attaque à chaud l'acide bénolique, avec formation d'un liquide oléagineux, l'aldéhyde brassilique, $C^{22}H^{20}O^6$; il en est de même avec l'acide azotique fumant et froid; en ajoutant ce dernier goutte à goutte, il se produit chaque fois de petites explosions et l'aldéhyde est accompagné de deux acides, l'*acide dioxybénolique*, $C^{44}H^{40}O^8$, et l'*acide brassilique*, $C^{22}H^{20}O^8$.

Les bénolates, sauf les sels alcalins, sont insolubles dans l'eau.

Le *sel d'ammonium*, $C^{44}H^{39}(AzH^4)O^4$, se dépose en lamelles brillantes d'une solution alcoolique étendue. Il perd de l'ammoniaque à l'air et devient opaque.

Les *sels de potassium et de sodium* se présentent sous forme de cristaux mamelonnés.

Les *sels de baryum*, *de calcium* et *de strontium* sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de magnésium*, $C^{44}4^{39}MgO^4 + 3Aq$, obtenu par double décomposition, se présente sous forme d'un précipité cristallisable dans l'alcool bouillant. Il est efflorescent et fond à 130 degrés en perdant son eau de cristallisation.

Le *sel d'argent*, $C^{44}H^{39}AzO^4$, est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE

Haussknecht. — Sur l'acide bénoléique retiré de l'acide bromérucique. *Soc. chim.*, VI, 395.
— Dérivés de l'acide érucique : acide bénoléique. *Soc. chim.*, IX, 481.

CHAPITRE III

QUATRIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^4$.

Ce groupe comprend des acides incomplets, à la manière de ceux qui précèdent. Théoriquement, ils dérivent des acides gras par perte de trois molécules d'hydrogène, ou, plus immédiatement, des acides $C^{2n}H^{2n-4}O^4$ par perte d'une seule molécule d'hydrogène. Ils doivent fixer une, deux trois molécules de brome pour former des dibromures, des tétrabromures, des hexabromures.

L'un d'eux, l'acide linolénique, existe dans l'huile de lin à l'état de glycéride. Ils sont encore peu connus dans l'état actuel de la science.

I

ACIDE TÉRÉBENTHILIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^4$.
Atom... $C^8H^{10}O^2$.

FORMATION.

Suivant Personne, cet acide prend naissance lorsqu'on fait passer la terpine en vapeurs, $C^{20}H^{20}O^4$, sur de la chaux sodée, maintenue dans un tube à une température de 400 degrés environ. Il se dégage de l'hydrogène et du gaz des marais :

$$C^{20}H^{20}O^4 = 2C^2H^4 + H^2 + C^{16}H^{10}O^4.$$

Le produit des tubes est traité par l'acide chlorhydrique, ce qui met en liberté le nouvel acide, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante ou dans l'alcool.

PROPRIÉTÉS.

L'acide térébenthilique cristallise en aiguilles microscopiques, incolores, plus denses que l'eau, dont l'odeur rappelle quelque peu celle du bouc Il fond à 90 degrés et passe à la distillation vers 250 degrés, en se décomposant partiellement. Il est à peine soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement sous forme d'une poudre blanche formée de petites aiguilles cristallines; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé graduellement, il se sublime et cristallise alors en petites lamelles qui paraissent être des prismes obliques ; ses vapeurs sont âcres et irritent fortement les narines.

C'est un acide monobasique qui donne avec les bases des sels bien définis. Il éthérifie l'alcool avec facilité pour donner un éther qui possède une odeur agréable de fruits.

Le *térébenthilate de calcium*, $C^{16}H^{9}CaO^{4}$, est un sel blanc, léger, qui cristallise en petites aiguilles soyeuses, dont l'aspect rappelle celles du sulfate de quinine.

Le *sel de plomb*, qu'on obtient en combinant directement l'acide avec l'oxyde de plomb, est un sel incristallisable, présentant l'apparence de la gomme arabique.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{9}AgO^{4}$, se dissout légèrement dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en grande partie par le refroidissement (Personne).

Hempel a cherché à reproduire l'acide térébenthilique pour établir ses relations avec l'acide terpénylique. Il a opéré, notamment, en chauffant dans un bain de plomb, vers 400 degrés, de la chaux sodée contenue dans un tube traversé par des vapeurs de terpine. Toutes ses tentatives ont échoué.

BIBLIOGRAPHIE

Hemppel. — Sur les produits d'oxydation de la terpine. *Soc. chim.*, XXVI, 400.
Personne. — Acide térébenthilique. *Compt. rend.*, XLIII, 553.

II

ACIDE TRIÉTHÉNYLE-BUTYRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{14}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{14}O^{2} = C^{3}H^{4}(C^{2}H^{3})^{3}.CO^{2}H$.

Suivant Geuther, Frölich et Looss, lorsqu'on fait passer un courant d'oxyde de carbone, vers 205 degrés, sur un mélange d'éthylate et d'acétate de sodium, il se fait des acétones et une série d'acides qui commencent à distiller vers 160 degrés. Les premiers qui passent sont l'acide butyrique normal et l'acide diéthylacétique de Saytzeff ; puis, vers 250-260 degrés, on recueille un liquide qui possède la composition d'un acide triéthényle-butyrique (*Soc. chim.*, XXXV, 571).

III

ACIDE TRIÉTHÉNYLÉTHYLISOPROPYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{20}O^{4}$.
Atom... $C^{13}H^{20}O^{2}$.

Obtenu par Looss en faisant réagir l'oxyde de carbone sur un mélange d'éthylate et d'isovalérianate de sodium. Il est accompagné d'un autre acide très

épais qui paraît avoir pour formule $C^{46}H^{30}O^{4}$, liquide huileux, qui passe de 280 à 300 degrés (*Soc. chim.*, XXXV, 572).

IV

ACIDE LINOLÉNIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{30}O^{4}$.
Atom... $C^{18}H^{30}O^{2}$.

HISTORIQUE.

Suivant Hazura, l'acide liquide qu'on retire par saponification de l'huile de lin est un mélange d'acide linoléique ou chanvroléique et d'un acide moins hydrogéné, l'acide linolénique. En effet, tandis que l'acide chanvroléique ne fournit par le brome, en solution chloroformique, que le tétrabromure $C^{36}H^{32}Br^{4}O^{4}$, l'acide de l'huile de lin donne ce tétrabromure mêlé d'un hexabromure $C^{36}H^{30}Br^{6}O^{4}$; d'autre part, le tétrabromure, qui résiste énergiquement à l'action du brome, conduit par oxydation à un acide tétraoxystéarique (acide sativique), tandis que l'hexabromure fournit un acide hexaoxystéarique, $C^{36}H^{36}O^{16}$ (acide linusique).

Ces faits conduisent à admettre que l'acide linoléique ordinaire retiré de l'huile de lin est formé d'un acide auquel on peut conserver le nom d'acide linoléique, ou donner celui d'*acide linolique*, $C^{36}H^{32}O^{4}$, et d'un autre acide, $C^{36}H^{30}O^{4}$, l'*acide linolénique*.

L'acide linolénique, qui est liquide et très rapproché par ses propriétés physiques de l'acide linoléique, ne fournit, par le permanganate en solution alcaline, que de l'acide linusique, sans trace d'acide sativique. Traité par une quantité de brome inférieure à celle qu'exige la saturation, il fournit immédiatement le dérivé hexabromé, fusible à 177 degrés, lequel, à son tour, peut perdre tout son brome sous l'influence de l'hydrogène naissant pour reproduire son générateur.

En résumant l'ensemble des résultats obtenus par l'oxydation des acides non saturés à trente-six équivalents de carbone, au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline, on obtient la série suivante :

	Équiv.	Atom.
Acide linolénique	$C^{36}H^{30}O^{4}$	$C^{18}H^{30}O^{2}$.
— linolique	$C^{36}H^{32}O^{4}$	$C^{18}H^{32}O^{2}$.
— ricinoléique	$C^{36}H^{34}O^{6}$	$C^{18}H^{33}(OH)O^{2}$.
— oléique	$C^{36}H^{34}O^{4}$	$C^{18}H^{34}O^{2}$.
— élaïdique	$(C^{36}H^{34}O^{4})^{n}$	$(C^{18}H^{34}O^{2})^{n}$.
— linusique	$C^{36}H^{36}O^{16}$	$C^{18}H^{30}O^{2}(OH)^{6}$.
— sativique	$C^{36}H^{36}O^{12}$	$C^{18}H^{32}O^{2}(OH)^{4}$.
— trioxystéarique	$C^{36}H^{36}O^{10}$	$C^{18}H^{33}O^{2}(OH)^{3}$.
— dioxystéarique	$C^{36}H^{36}O^{8}$	$C^{18}H^{34}O^{2}(OH)^{2}$.
— stéarique	$C^{36}H^{36}O^{4}$	$C^{18}H^{36}O^{2}$.

Ces relations conduisent à formuler la règle suivante : les dérivés bromés des acides non saturés, soumis à l'oxydation par le permanganate de potassium en solution alcaline, peuvent échanger tout leur brome à l'état d'acide bromhydrique contre autant de molécules d'eau, pour se convertir en oxyacides saturés contenant la même quantité de carbone dans leur molécule. Ou si l'on veut, dans le langage atomique : les acides gras non saturés fixent autant d'oxhydryles qu'ils renferment de valences libres pour se transformer en oxyacides saturés.

C'est ainsi que le dibromure d'acide oléique, par exemple, se convertit en acide dioxystéarique :

$$C^{36}H^{34}Br^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{36}H^{36}O^{8}.$$

CHAPITRE IV

CINQUIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^4$

(ACIDES AROMATIQUES)

GÉNÉRALITÉS.

Les acides aromatiques dérivent, par oxydation, des carbures benziniques au même titre que les acides gras saturés dérivent des carbures forméniques : deux équivalents d'hydrogène, soit quatre volumes, peuvent être remplacés par un égal volume d'oxygène, soit quatre équivalents.

Ainsi, de même que l'hydrure d'éthylène fournit de l'acide acétique :

$$C^4H^6 + 3O^2 = H^2O^2 + C^4H^4O^4,$$

le toluène engendre de l'acide benzoïque :

$$C^{14}H^8 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

La benzine étant du triacétylène,

$$C^{12}H^6 = C^4H^2[C^4H^2(C^4H^2)],$$

et la substitution de l'hydrogène par des carbures pouvant porter soit sur une même molécule d'acétylène, soit sur deux molécules, il en résulte qu'on doit retrouver parmi les acides aromatiques des isoméries analogues à celles qu'on observe parmi les carbures eux-mêmes. C'est, en effet, ce que l'expérience indique : toutes ces isoméries se rattachent, en un mot, à la théorie générale de la métamérie.

Dans la théorie atomique, on prend pour point de départ la benzine, qu'on considère comme le noyau fondamental de la série aromatique, et on admet que les acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ se forment par la substitution du carboxyle (CO^2H) à un atome d'hydrogène ; mais cette substitution peut porter soit sur l'hydrogène du noyau benzinique, soit sur celui qui est contenu dans la chaîne latérale. Prenons comme exemple la benzine méthyléthylique :

$$C^9H^{12} = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^2.CH^3. \end{cases}$$

Elle fournira, par oxydation, les acides suivants :

$$1^{o}\ C^2H^5.C^6H^4.CO^2H = C^9H^{10}O^2;$$
$$2^{o}\ C^6H^5.CH^2.CH^2.CO^2H = C^9H^{10}O^2;$$
$$3^{o}\ C^6H^5.CH(CO^2H)CH^3 = C^9H^{10}O^2.$$

Mais le premier de ces acides, qui est un bidérivé de la benzine, pourra présenter les trois isoméries de position (*ortho*, *méta*, *para*), comme l'indiquent les schémas suivants :

C²H⁵ 1 2 CO²H 3 4 5 6

Fig. 2.

C²H⁵ 1 2 3 CO²H 4 5 6

Fig. 3.

C²H⁵ 1 2 3 4 CO²H 5 6

Fig. 4.

En résumé, ces notations ne diffèrent pas au fond de celles qui découlent de la métamérie, à cela près que cette dernière éloigne toute hypothèse arbitraire et rend compte des isoméries d'une manière plus claire et plus générale, surtout lorsque la structure de la molécule organique se complique.

Les acides aromatiques prennent naissance dans plusieurs circonstances :

1° Dans l'oxydation des homologues de la benzine. C'est ainsi que le toluène, $C^{14}H^8$, engendre de l'acide benzoïque :

$$C^{14}H^8 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

Les homologues de la benzine, qui n'ont qu'une chaîne latérale, à la manière du toluène, donnent finalement, par oxydation, de l'acide benzoïque. Ainsi, l'éthylbenzine se comporte, dans ce cas, comme la méthylbenzine (toluène). Pour les homologues benziniques à deux ou plusieurs chaînes latérales (deux ou plusieurs carbures substituées), les atomistes admettent que la substitution de l'oxygène à l'hydrogène tend à se faire d'abord dans la chaîne latérale la plus longue, c'est-à-dire dans le carbure le plus complexe. Ainsi dans l'éthyltoluène, c'est l'hydrogène du groupe éthyle qui sera d'abord remplacé par l'oxygène; s'il y a dans une chaîne latérale deux radicaux alcooliques différents, c'est le radical secondaire qui s'oxyde le premier, etc. Pour observer ces nuances, il faut opérer avec de l'acide azotique étendu de 3 ou 4 parties d'eau, et non avec le mélange chromique, par exemple;

2° En fixant l'acide carbonique sur les carbures benziniques, sous l'influence du chlorure d'aluminium anhydre (Friedel et Krafts) :

$$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4;$$

ou encore en employant un dérivé capable de fournir de l'acide carbonique naissant, comme l'oxychlorure de carbone, $C^2O^2Cl^2$:

$$C^{12}H^6 + C^2O^2Cl^2 = HCl + C^{14}H^5ClO^2.$$

Il se forme ainsi du chlorure benzoïque, dédoublable par l'eau en acides chlorhydrique et benzoïque :

$$C^{14}H^5ClO^2 + H^2O^2 = HCl + C^{14}H^6O^4;$$

3° Par la distillation d'un formiate avec le sel de l'acide sulfoconjugué d'un carbure aromatique (V. Meyer) :

$$C^{12}H^5KS^2O^6 + C^2HKO^4 = S^2KHO^6 + C^{14}H^5KO^4,$$

réaction qui consiste, comme la précédente, dans la fixation des éléments de l'acide carbonique. Il en est de même dans les synthèses suivantes.

4° En chauffant le sel de sodium de l'acide sulfoconjugué d'un carbure aromatique avec un cyanure alcalin, on obtient un nitrile qui fournit, par hydratation, un acide aromatique et de l'ammoniaque (Merz) :

$$C^{12}H^5KS^2O^6 + C^2AzK = S^2K^2O^6 + C^{14}H^5Az.$$
$$C^{14}H^5Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{14}H^6O^4.$$

Le même nitrile peut être obtenu, d'ailleurs, par d'autres voies, par exemple en traitant les dérivés haloïdes des carbures aromatiques par le cyanure de potassium :

$$C^{14}H^7Cl + C^2AzK = KCl + C^{16}H^7Az.$$
$$C^{16}H^7Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{16}H^8O^4.$$

Cette réaction ne réussit bien que si l'haloïde est fixé dans une chaîne latérale ; s'il se trouve dans le noyau benzinique, il faut faire réagir l'acide carbonique en présence du sodium (Kékulé) :

$$C^{12}H^5Br + C^2O^4 + 2Na = NaBr + C^{14}H^5NaO^4 ;$$

ou encore attaquer directement le carbure bromé par l'amalgame de sodium et l'éther chloroxycarbonique, ce qui fournit l'éther de l'acide aromatique, éther qu'il suffit ensuite de saponifier (Wurtz) :

$$C^{12}H^5Br + C^4H^4(C^2HClO^4) + Na^2 = NaCl + NaBr + C^4H^4(C^{14}H^6O^4).$$
$$C^4H^4(C^{14}H^6O^4) + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

Les acides aromatiques se forment encore dans plusieurs réactions particulières, par exemple en prenant pour point de départ les phénols, les dérivés formyliques de l'aniline et de ses homologues. C'est ainsi qu'on obtient le

nitrile benzoïque en attaquant à chaud l'éther phosphorique du phénol par le cyanure de potassium (Heim) :

$$(C^{12}H^4)^3Ph^3H^3O^8 + 3C^2AzK = PhK^3O^8 + 3C^{14}H^5Az.$$

Hofmann a vu le même corps se former lorsqu'on chauffe le formanilide :

$$C^2O^2(C^{12}H^7Az) = H^2O^2 + C^{14}H^7Az.$$

Merz et Gasiorowski conseillent de chauffer l'anilide, mélangé avec du zinc en poudre, dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, et de faire passer les vapeurs sur de la poudre de zinc, chauffée à une température relativement modérée; le rendement est alors de 20 pour 100. Les dérivés correspondants de l'ortho et de la p-toluidine, ainsi que l'isobutylamine et la xylidine, fournissent les mêmes résultats, mais le rendement n'est guère que de 12 pour 100 du poids des composés formiques employés.

Sandmeyer ajoute du chlorure de diazobenzol dans une solution de sulfate de cuivre additionnée à chaud de cyanure de potassium. A la distillation, il passe du benzonitrile qui, saponifié par la potasse alcoolique, fournit de l'acide benzoïque. Ce procédé de synthèse des nitriles se recommande par sa simplicité et la basse température à laquelle on peut l'appliquer.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'urée sur les carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium, il se forme des amides qui, décomposés par une solution concentrée de potasse, se transforment en acides aromatiques (Gattermann et Schmidt) :

$$C^2H^2AzClO^2 + C^{12}H^6 = HCl + C^{14}H^7AzO^2.$$
$$C^{14}H^7AzO^2 + KHO^2 = SH^3 + C^{14}H^5KO^4.$$

Par ce moyen, les auteurs ont effectué les synthèses des acides p-toluique, cuminique, α-naphtoïque, isoxylique. Ce procédé s'applique aussi à l'anisol, qui fournit de l'acide anisique; à l'éther diméthylique de la pyrocatéchine, qui engendre de l'acide vératrique, et, sans doute, à d'autres éthers des phénols.

Beckmann chauffe simplement, vers 100 degrés, les acétoximes avec de l'acide sulfurique en excès. Avec la diphénylacétoxime, on obtient du benzanilide, en même temps que de l'acide benzoïque et de l'aniline; avec la méthylacétoxime, il y a formation d'acétanilide, etc.

Conrad et Bischoff ont obtenu, dans la série aromatique, des synthèses analogues à celles de la série grasse au moyen des éthers acéto-acétique et malonique sodés. Avec l'éther acéto-acétique sodé et le chlorure benzylique, par exemple, on obtient un éther qui donne, par saponification, de l'acide benzylacétique, $C^{18}H^{10}O^4$, etc.

Rappelons enfin que les acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ peuvent être régulièrement formés, comme les acides gras, au moyen des alcools et des aldéhydes aromatiques correspondants, et aussi par fixation d'hydrogène sur les acides $C^{2n}H^{2n-10}O^4$.

Les propriétés générales des acides aromatiques sont analogues à celles des acides gras. Cela tient sans doute à ce que les carbures benziniques dont ils dérivent se comportent, dans la plupart de leurs réactions, comme les carbures forméniques, c'est-à-dire comme des carbures saturés. Toutefois, leurs propriétés physiques ne se modifient pas graduellement, comme pour les acides gras, à mesure que le poids moléculaire augmente. Les acides gras les plus simples sont liquides, solubles dans l'eau, tandis que les termes plus élevés sont solides, de moins en moins solubles dans l'eau, alors que leur densité décroît et que le point d'ébullition s'élève. Rien de semblable avec les acides aromatiques qui sont solides, peu solubles dans l'eau, tous solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther. Par contre, ils fournissent, comme les acides gras, des chlorures acides, des anhydrides, des amides, des nitriles; ils donnent naissance à des produits de substitution avec les halogènes, l'acide sulfurique, la vapeur nitreuse, ces corps remplaçant l'hydrogène soit dans le noyau benzinique, soit dans les chaînes latérales; dans le premier cas, les dérivés substitués se font remarquer par leur grande stabilité. On les obtient d'ailleurs régulièrement en oxydant les produits de substitution des carbures aromatiques. C'est ainsi qu'en faisant bouillir l'o-chlorotoluène avec une dissolution étendue de permanganate de potassium, il y a formation de l'acide o-chlorobenzoïque (Emmerling) :

$$C^{14}H^7Cl + 3O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^5ClO^4.$$

De même, le nitrotoluène, traité par un mélange chromique, engendre de l'acide nitrobenzoïque :

$$C^{14}H^7(AzO^4) + 3O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^5(AzO^4)O^4.$$

Comme dans la série grasse, les acides amidés dérivent par réduction des acides nitrés :

$$C^{14}H^5(AzO^4)O^4 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{14}H^5(AzH^2)O^4.$$

Tandis que les diamidodérivés s'unissent encore avec les bases et les acides, les triamidodérivés ne se combinent plus qu'avec les acides.

Les sulfodérivés aromatiques, comme les acides sulfobenzoïques, $C^{14}H^6O^4.S^2O^6$, se préparent également comme les dérivés correspondants de la série grasse, au moyen des acides et de l'anhydride sulfurique. Ils prennent encore naissance lorsqu'on oxyde par l'acide chromique les dérivés sulfonés des homologues de la benzine :

$$C^{14}H^8.S^2O^6 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^4.S^2O^6,$$

ou encore lorsqu'on attaque par une solution alcoolique d'acide sulfureux les dérivés diazoïques des acides aromatiques :

$$C^{14}H^5ClAz^2O^4 + S^2O^4 + H^2O^2 = Az^2 + HCl + C^{14}H^6O^4.S^2O^6.$$

Enfin, chauffés avec de la chaux, les acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ perdent de l'acide carbonique et reproduisent les carbures générateurs :

$$C^{14}H^6O^4 - C^2O^4 = C^{12}H^6.$$

Les dérivés de substitution se comportent généralement de la même manière.

Voici la liste des acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ actuellement connus :

Acide benzoïque	$C^{14}H^6O^4$.
— toluique (3 isomères)	$C^{16}H^8O^4$.
— xylique (14 isomères)	$C^{18}H^{10}O^4$.
— cuminique (13 isomères)	$C^{20}H^{12}O^4$.
— phénylvalérianique (11 isomères)	$C^{22}H^{14}O^4$.
— isoamylbenzoïque (5 isomères)	$C^{24}H^{16}O^4$.
— hydrocuménylcrotonique	$C^{26}H^{18}O^4$.
— photosantonique (1 isomère)	$C^{28}H^{20}O^4$.
— octobenzoïque normal	$C^{30}H^{22}O^4$.
. . . .	. . . .
— axinique	$C^{36}H^{28}O^4$ (?).

I

ACIDE BENZOIQUE.

Equiv... $C^{14}H^{6}O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{6}O^{2} = C^{6}H^{5}.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide benzinocarbonique.*

HISTORIQUE.

L'acide benzoïque est le plus important des acides aromatiques. Il était connu des alchimistes sous le nom de *sel de benjoin;* au commencement du dix-septième siècle, Blaise de Vigenère le décrivit sous celui de *fleurs de benjoin*, pour rappeler son mode de formation par sublimation. Il a été étudié, ainsi que ses nombreux dérivés, par Trommsdorf, Liebig et Wöhler, Mitscherlich, Gerhardt et Laurent, Berthelot, etc., etc. Lemery, le premier, le caractérisa comme un acide, mais sa composition n'a été fixée qu'en 1832, à la suite des belles recherches de Liebig et Wöhler sur l'essence d'amandes amères; ses relations avec la benzine ont été établies l'année suivante, presque simultanément par Mitscherlich et Péligot. Bourgoin a déterminé sa courbe de solubilité depuis zéro jusqu'à 100 degrés. Sa synthèse a été effectuée par Friedel et Krafts en partant de la benzine; par Kékulé, en prenant pour point de départ la benzine monobromée; et on peut remarquer qu'il s'agit d'une synthèse totale, à partir des éléments, puisqu'on peut unir directement le carbone à l'hydrogène pour former l'acétylène, et que ce carbure, comme l'a démontré Berthelot, se transforme en benzine sous l'influence de la chaleur. Enfin, ses nombreux produits de substitution ont été étudiés avec soin, dans ces dernières années, par un grand nombre de chimistes, notamment par Beilstein et Kuhlberg, Claus, Fittig, Griess, Hübner, Reinecke, Richter, Widmann, etc.

L'acide benzoïque existe tout formé, ou à l'état de combinaison, dans le benjoin, le baume de Tolu, le sang-dragon, la résine du *Xanthorrœa hastilis*, le gaïac, etc.; on le rencontre dans le castoréum, dans l'urine de l'homme et des animaux.

FORMATION.

L'acide benzoïque se produit dans une foule de circonstances : par l'exposition à l'air humide de l'essence d'amandes amères; par le chlorure ou le bromure de benzoyle, dans les mêmes circonstances; par l'hydrure de cinnamyle, le cinnamène, l'acide cinnamique, le cumène, oxydés au moyen de l'acide nitrique; par l'acide hippurique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique

bouillant; par la destruction de plusieurs matières albuminoïdes, comme la caséine, sous l'influence de l'acide chromique ou d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, etc.

Il se forme régulièrement dans plusieurs réactions :

1° Dans l'oxydation de l'alcool benzylique, $C^{14}H^8O^2$:

$$C^{14}H^8O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^4,$$

ainsi que dans celles de l'essence d'amandes amères :

$$C^{14}H^6O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^4;$$

2° En attaquant le toluène par les agents oxydants :

$$C^{14}H^8 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

La réaction commence à froid sous l'influence du permanganate de potassium ; ou encore, à l'ébullition, avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu de 1,5 partie d'eau, l'acide et le sel étant employés dans les proportions convenables pour engendrer de l'alun de chrome. La même transformation peut être effectuée à chaud au moyen de l'acide nitrique dilué, non seulement sur le toluène, mais encore sur plusieurs composés aromatiques, comme le styrolène, l'acide cinnamique, le cumène, les résines de benjoin et de Tolu, etc. ;

3° En fixant l'acide carbonique sur la benzine monobromée, en présence du sodium (Kékulé) :

$$C^{12}H^5Br + C^2O^4 + Na^2 = NaBr + C^{14}H^5NaO^4,$$

ou encore en remplaçant l'acide carbonique par l'éther chloroxycarbonique, $C^4H^4(C^2HClO^4)$, ce qui fournit de l'éther benzoïque (Wurtz) :

$$C^{12}H^5Br + C^4H^4(C^2HClO^4) + Na^2 = NaBr + NaCl + C^4H^4(C^{14}H^6O^4);$$

4° En fixant directement l'acide carbonique sur la benzine, simplement chauffée et additionnée de chlorure d'aluminium anhydre (Friedel et Krafts) :

$$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4;$$

5° En chauffant en vase clos, avec de l'eau, le chlorure de benzyle bichloré. Il y a fixation d'eau, élimination du chlore à l'état d'acide chlorhydrique :

$$C^{14}H^5Cl^3 + 2H^2O^2 = 3HCl + C^{14}H^6O^4;$$

6° Dans la décomposition partielle de l'acide phtalique, en présence des bases terreuses et sous l'influence de la chaleur (Depouilly) :

$$C^{16}H^6O^8 = C^2O^4 + C^{14}H^6O^4;$$

7° Par le dédoublement régulier de l'acide hippurique contenu dans l'urine des herbivores, lequel n'est autre chose que l'acide glycollamibenzoïque (Dessaignes) :

$$C^{18}H^9AzO^6 + H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + C^{14}H^6O^4;$$

8° Dans l'oxydation de l'acide tropique par le bichromate du potassium (Kraut) :

$$C^{18}H^8O^4 + 3O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{14}H^6O^4;$$

9° Enfin, on observe la production de l'acide benzoïque dans la décomposition d'un grand nombre de composés organiques plus complexes que les précédents, comme l'acide quinique, la populine, les matières albuminoïdes, la gélatine, etc. La populine, par exemple, est de la benzoylsalicine ou glucoside saligénique et benzoïque :

$$C^{40}H^{22}O^6 = C^{12}H^8O^8(C^{14}H^6O^4(C^{14}H^8O^4).$$

A la saponification, le dicyanostilbène, $C^{32}H^{10}Az^2$, fournit de l'anhydride diphénylmaléique et de l'acide benzoïque (Reimer), etc.

PRÉPARATION.

L'acide benzoïque s'extrait du benjoin ou de l'urine des herbivores. Industriellement, on l'obtient par l'oxydation du toluène ou au moyen de l'acide phtalique.

L'acide benzoïque s'extrait encore parfois du benjoin, pour l'usage médical, en mettant cette résine pulvérisée dans un camion de terre vernissé; on recouvre ce vase d'une feuille de papier à filtrer, collée sur les bords et surmontée d'un cône en carton, fixé par des bandes de papier. On dispose le vase sur une plaque en tôle, qu'on chauffe modérément : l'acide benzoïque se sublime et vient cristalliser sur les parois du cône. La feuille de papier l'empêche de retomber sur le benjoin et arrête en grande partie les matières empyreumatiques qui s'élèvent de la masse. Ainsi préparé, il n'est pas absolument pur, car il exhale une odeur assez agréable qui ne lui appartient pas en propre.

Pour retirer davantage de produit, on chauffe pendant quelques heures le benjoin pulvérisé avec une solution de carbonate de sodium, en ayant soin d'agiter de temps en temps. On filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique : l'acide benzoïque se précipite, ainsi qu'une certaine quantité de matières résineuses. On reprend le produit par l'eau bouillante, qui ne dissout guère que l'acide; on achève la purification par une cristallisation dans l'alcool (Scheele). Wöhler conseille de dissoudre à chaud la poudre de benjoin dans l'alcool; on ajoute assez d'acide chlorhydrique pour précipiter les résines, alors que la liqueur est encore chaude; on distille, on ajoute de l'eau et on continue la distillation. Il passe de l'éther benzoïque, qu'on saponifie ensuite par la potasse caustique;

en ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique, l'acide benzoïque se précipite à l'état de pureté.

L'acide benzoïque se retire en grand de l'urine des herbivores. On laisse simplement le liquide se putréfier, on ajoute un lait de chaux, on filtre, on évapore et on précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide est purifié par sa transformation en sel calcique; finalement, on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

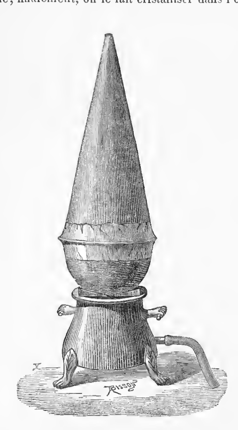


Fig. 5. — Préparation de l'acide benzoïque par sublimation.

On a proposé de fabriquer industriellement l'acide benzoïque en oxydant le chlorure de benzyle, $C^{14}H^{7}Cl$ (toluène chloré). On fait bouillir ce corps dans un appareil à reflux avec de l'acide azotique étendu, ce qui fournit de l'acide benzoïque et de l'hydrure de benzoyle. Les produits supérieurs de chloruration du toluène, obtenus à chaud, en donnent également lorsqu'on les oxyde par l'acide azotique ou par l'azotate de plomb. Actuellement, on se procure de l'acide benzoïque à bon compte, comme produit secondaire, dans la préparation du nitrotoluène et des nitrobenzines commerciales; mais l'acide ainsi préparé contient souvent des produits nitrés, qu'il est difficile d'éliminer complètement.

Enfin, on a proposé de fabriquer l'acide benzoïque en chauffant pendant quelques heures, entre 330 et 350 degrés, un mélange équimoléculaire de

phtalate de chaux et d'hydrate de chaux, ce qui donne du benzoate et du carbonate de calcium :

$$C^{16}H^{4}Ca^{2}O^{8} + CaHO^{2} = C^{2}Ca^{2}O^{6} + C^{14}H^{5}CaO^{4}.$$

PROPRIÉTÉS.

L'acide benzoïque cristallise en aiguilles soyeuses ou en lamelles brillantes, incolores, nacrées, transparentes. A l'état de pureté, il est inodore; sa saveur est chaude, acide. Il fond à 121°,4 et bout à 249°,2 (Kopp); il distille avec la vapeur d'eau et se sublime déjà vers 145 degrés, en donnant naissance à des vapeurs qui excitent la toux. L'eau à zéro étant prise pour unité, sa densité est égale à 1,038 à son point de fusion; elle est de 1,201 à 21 degrés (Mendeleyew). Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans les huiles grasses et volatiles, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

A la température de 15 degrés, 100 parties d'alcool absolu dissolvent 46,68 d'acide benzoïque et 100 parties d'alcool à 90 degrés en prennent 41,62; 100 parties d'éther pur en dissolvent seulement 31,35 (Bourgoin).

Voici la solubilité de l'acide benzoïque dans un litre d'eau :

Zéro	1,70	60°	11,55
10°	2,10	70°	17,75
20°	2,90	80°	27,25
30°	4,10	90°	40,75
40°	5,55	95°	49,00
50°	7,75	100°	58,75

Jusqu'au voisinage de 35 degrés, la courbe est très régulière et très simple, car elle est représentée par une parabole ayant pour expression :

$$x = (y^2 + 10y + 850) \times 0{,}002.$$

Au-dessus de 35 degrés, la solubilité croît plus rapidement que ne l'indique la formule précédente; toutefois, la courbe est encore régulière et elle répond alors à l'équation suivante :

$$6x = \frac{y^3}{10} - 1{,}8y^2 + 14{,}6y + 19{,}5,$$

équation dans laquelle y représente la température, en prenant pour unité 5 degrés, et qui peut être mise sous la forme suivante :

$$7500x = t^3 - 90t^2 + 3650t - 24\,375.$$

En résumé, la courbe de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau, comme celle de l'acide salicylique, est représentée par une parabole jusqu'au voisinage de 35 degrés. Au-dessus de cette température, et par suite sans doute de quel-

ques modifications physiques survenues dans la molécule sous l'influence de la chaleur, cette courbe change de nature et ne peut plus être représentée que par une équation du troisième degré (Bourgoin).

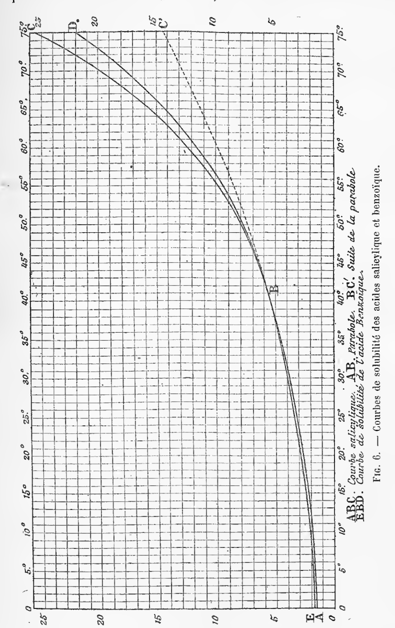


Fig. 6. — Courbes de solubilité des acides salicylique et benzoïque.

Une solution presque saturée d'acide benzoïque conduit mal le courant; cependant, en approchant suffisamment les électrodes, il y a accumulation d'acide au pôle positif, car il se dépose bientôt de belles aiguilles d'acide ben-

zoïque sur la lame de platine. L'acide organique s'électrolyse à la manière d'un acide minéral, l'acide sulfurique par exemple :

$$2\,C^{14}H^{6}O^{4} = \underbrace{[2\,C^{14}H^{5}O^{3} + O^{2}]}_{\text{Pôle positif.}} + \underbrace{H^{2}.}_{\text{Pôle négatif.}}$$

Il se dégage de l'oxygène pur au pôle positif et les éléments de l'acide anhydre reproduisent l'acide ordinaire au contact de l'eau (Bourgoin) :

$$2\,C^{14}H^{5}O^{3} + H^{2}O^{2} = 2\,C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Ainsi s'explique l'accumulation de l'acide au pôle positif.

En solution alcaline, l'électrolyse est la même, à cela près qu'une partie de l'acide est détruite par l'oxygène qui se dégage au pôle positif, avec formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone ; si la solution n'est pas trop alcaline, on observe la présence de l'acétylène :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + 5\,O^{2} = C^{4}H^{2} + 3\,C^{2}O^{2} + 2\,C^{2}O^{4}.$$

Le gaz qui se dégage alors au pôle positif est un mélange d'oxygène, d'acétylène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone (Bourgoin).

La chaleur de combustion de l'acide benzoïque pour 1 gramme est de $6^{Cal},337$, ce qui fait :

Pour 1 molécule (122 grammes) = 773^{Cal} à volume constant.
— — $772^{Cal},8$ à pression constante.

La chaleur mise en jeu pour sa transformation en benzine :

$$C^{14}H^{6}O^{4} = C^{12}H^{6}\ (\text{liq.}) + C^{2}O^{4}\ (\text{gaz}) = 773 - 776 = -\ 3^{Cal},$$

quantité négative, petite d'ailleurs, comme cela arrive dans la plupart des décompositions pyrogénées, l'acide acétique changé en formène par exemple (Berthelot et Recoura).

L'acide benzoïque se dissout dans l'acide sulfurique ordinaire et l'eau le précipite sans altération de cette dissolution ; mais l'acide sulfurique fumant le convertit en dérivé sulfoconjugué. L'acide azotique fumant le change en acide nitré ; avec le mélange nitrosulfurique, il y a formation d'acide binitrobenzoïque.

Le chlore et le perchlorure d'antimoine donnent des dérivés chlorés. Le brome agit d'une manière analogue. Le perchlorure de phosphore est sans action à froid ; mais en chauffant légèrement, il y a production de chlorure benzoïque (Cahours), dernier corps qui prend également naissance avec le protochlorure de soufre. Suivant Betekoff, on observe également la production de ce chlorure lorsqu'on chauffe à 200 degrés un mélange d'acide benzoïque, de chlorure et de sulfate acide de sodium desséché :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + S^{2}O^{6} + 2\,NaCl = C^{14}H^{5}ClO^{2} + HCl + S^{2}Na^{2}O^{8}.$$

Distillé sur un excès de chaux ou de baryte caustique, l'acide benzoïque se dédouble nettement en acide carbonique et en benzine (Mitscherlich) :

$$C^{14}H^6O^4 + 2BaO = C^2Ba^2O^6 + C^{12}H^6.$$

Le même dédoublement a lieu lorsqu'on dirige ses vapeurs sur de la pierre ponce chauffée au rouge, ou qu'on distille un mélange de 1 partie d'acide et de 5 ou 6 parties de pierre ponce pulvérisée. Toutefois, si la température est trop élevée, il y a production de carbures d'hydrogène, notamment de naphtaline, accompagnée de produits empyreumatiques, et il reste dans la cornue un résidu de charbon (Barreswil et Boudault). Suivant Darcet, on obtient encore de la benzine lorsqu'on fait passer l'acide benzoïque sur du fer chauffé au rouge sombre; avec la limaille de zinc, chauffée au rouge, on observe la formation d'essence d'amandes amères (Baeyer).

Attaqué par l'amalgame de sodium, l'acide benzoïque paraît susceptible de fixer deux molécules d'hydrogène pour engendrer de l'acide benzoléique (voy. ce mot). Il y a en même temps formation d'aldéhyde benzoïque.

Avec l'acide iodhydrique, en quantité ménagée, on obtient vers 280 degrés du toluène :

$$C^{14}H^6O^4 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{14}H^8.$$

En présence d'un excès de réactif, il y a formation d'hydrure d'heptylène (Berthelot) :

$$C^{14}H^6O^4 + 7H^2 = 2H^2O^2 + C^{14}H^{16}.$$

Traité par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, l'acide benzoïque se détruit en donnant du gaz carbonique, de l'acide formique et de l'acide phtalique. Par oxydation indirecte, c'est-à-dire par l'intermédiaire des dérivés chlorés, il fournit trois acides oxybenzoïques, dont l'isomérie répond à celle des dérivés bisubstitués de la benzine.

Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu et du bioxyde de plomb, il donne de l'acide succinique et de l'acide carbonique (Shepard et Meissner) :

$$C^{14}H^6O^4 + 8O^2 = 3C^2O^4 + C^8H^6O^8.$$

Suivant les mêmes auteurs, une transformation analogue a lieu dans l'économie; mais il se fait surtout dans ce cas de l'acide hippurique, qu'on retrouve dans les urines (Wöhler et Keller; Ure).

Chauffées avec de l'éthylène, les vapeurs d'acide benzoïque donnent du phénanthrène (Barbier). Traité à chaud par l'isosulfocyanate de phényle, l'acide benzoïque engendre le phényldibenzoyl-amide (Losanisch); avec la leucine on obtient le leucinimide, $C^{12}H^{11}AzO^2$, et la benzoyle-leucine, $C^{12}H^{12}(C^{14}H^5O^2)AzO^4$ (Destrem).

Fondu avec huit à dix fois son poids de soude caustique, l'acide benzoïque laisse dégager un gaz inflammable, et on recueille dans le récipient de la benzine contenant du diphényle (Barth et Schréder).

BENZOATES.

L'acide benzoïque est monobasique et les sels neutres ont pour formule générale $C^{14}H^5MO^4$. Il forme avec la plupart des bases des sels acides.

D'après Berthelot, la chaleur de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau est comprise entre — 6 et — 7^{Cal}, soit — $6^{Cal},5$ en moyenne. D'autre part, pour un équivalent de sel dissous et traité par l'acide chlorhydrique, le chlorure de potassium restant entièrement dissous, on a pour la chaleur dégagée, après correction:

Benzoate d'ammonium et acide chlorhydrique	....	$+ 6^{Cal},6$
— de potassium —	....	$+ 6^{Cal},7$
— de sodium —	....	$+ 6^{Cal},7$
— de calcium —	....	$+ 6^{Cal},8$.

Il est facile d'en conclure la chaleur dégagée pendant la saturation de l'*acide benzoïde cristallisé* par les alcalis dissous, avec formation de sels dissous : cette quantité représente la différence entre la chaleur de formation des chlorures et la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur les benzoates dissous avec précipitation totale de l'acide benzoïque :

$$(C^{14}H^6O^4 + MO + nAq) = (C^{14}H^5MO^4 + nAq).$$

	Cal.		Cal.		Cal.
Benzoate d'ammonium, acide solide, base dissoute, sel dissous..................	12,3	—	6,6	=	5,7
Benzoate de potassium, acide solide, etc...	13,6	—	6,7	=	6,9
— de sodium — ...	13,7	—	6,7	=	7,0
— de calcium — ...	13,9	—	6,8	=	7,1.

La réaction rapportée à l'*acide benzoïque dissous :*

$$(C^{14}H^6O^4 + Aq) + (MO + Aq) = (C^{14}H^5MO^4 + 2Aq),$$

se calcule en ajoutant aux nombres ci-dessus la chaleur de dissolution de l'acide solide (— 6,5), avec le signe contraire :

	Cal.
Avec l'ammoniaque...........	5,7 + 6,5 = 12,2
— la potasse..............	6,9 + 6,5 = 13,4
— la soude................	7,0 + 6,5 = 13,5
— la chaux................	7,1 + 6,5 = 13,6.

On voit que ces valeurs sont à peu près les mêmes que celles qui représentent la saturation des bases alcalines par les acides énergiques dissous, comme les acides acétique, azotique, chlorhydrique, etc. Il en résulte que l'acide benzoïque est un acide comparable aux acides minéraux énergiques, ce qui est d'accord avec les résultats électrolytiques consignés plus haut.

Les benzoates ont été étudiés par un grand nombre de chimistes, notamment par Berzelius, Mitscherlich, Liebig et Wöhler, Kolbe et Lautermann, Thomson, Varrentrapp, Schröder, Sestini.

Benzoate d'ammonium.

Équiv... $C^{14}H^{5}(AzH^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{5}O^{2}AzH^{4}$.

On le prépare en dissolvant l'acide benzoïque à chaud dans l'ammoniaque concentrée. Il cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Cristaux rhombiques (Marignac), très solubles dans l'eau, ayant pour densité 1,262 à 4 degrés (Schröder).

Ce sel s'humecte à l'air, perd de l'ammoniaque, en se desséchant de nouveau pour se convertir en benzoate acide (Berzelius).

Le *sel acide*, $C^{14}H^{5}(AzH^{4})O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}$, s'obtient en gros cristaux par l'évaporation du sel neutre; lorsqu'on fait bouillir un soluté de ce dernier, il y a dégagement d'ammoniaque et le bibenzoate se prend, par le refroidissement, en barbes de plume, en grains ou en aiguilles, suivant que l'abaissement de température est plus ou moins rapide.

Distillé à plusieurs reprises, le benzoate d'ammoniaque sec perd de l'eau et se convertit finalement en benzonitrile :

$$C^{14}H^{5}(AzH^{4})O^{4} - 2\,H^{2}O^{2} = C^{14}H^{5}Az.$$

Lorsqu'on le fait passer en vapeurs sur de la baryte chauffée au rouge, il y a formation de benzine et de naphtaline (Chancel).

Benzoate de potassium.

Équiv... $C^{14}H^{5}KO^{4} + 3\,H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{7}H^{5}KO^{2} + 3\,H^{2}O$.

Il se dépose à l'évaporation spontanée en lamelles cristallines, irrégulières, efflorescentes, devenant opaques et pulvérulentes au contact de l'air (Sestini). Sous la cloche sulfurique, on obtient des aiguilles cristallines et anhydres. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en une masse semblable à du suif. Distillé à l'état sec avec de la chaux potassée, il fournit de la benzine; il en est de même lorsqu'on le mélange au préalable avec de l'acide arsénieux (Darcet).

Fondu avec un formiate de sodium, il dégage de l'hydrogène, et fournit un mélange de téréphtalate et d'isophtalate alcalins (Richter) ;

$$C^{14}H^{5}KO^{4} + C^{2}HNaO^{4} = C^{16}H^{4}KNaO^{8} + H^{2}.$$

Le *sel acide*, $C^{14}H^{5}KO^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}$, cristallise dans l'alcool bouillant en belles

lames incolores, nacrées, à réaction acide, très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans les liqueurs alcalines.

Benzoate de sodium.

Équiv... $C^{14}H^5NaO^4 + H^2O^2$.
Atom... $C^7H^5NaO^2 + H^2O$.

En saturant par de la soude de l'acide benzoïque, de manière à obtenir une solution neutre, celle-ci laisse à l'évaporation une masse blanche formée de petits mamelons qui, vus à la loupe, présentent sur leurs sommets de petits prismes diaphanes; ces derniers sont efflorescents, car ils deviennent opaques au contact de l'air (Sestini).

Il est peu soluble dans l'alcool, même bouillant.

Chauffé suffisamment, il donne naissance à un mélange d'acide téréphtalique et d'acide isophtalique (Conrad).

Le *benzoate de lithine* est une masse saline, déliquescente, incristallisable, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud (Shuttleworth).

Benzoate de baryum.

Équiv... $C^{14}H^5BaO^4 + H^2O^2$.
Atom... $(C^7H^5O^2)^2Ba + 2H^2O$.

Il cristallise en cristaux aciculaires, fort peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante (Kolbe, Lautmann); sa densité est égale à 1,8 (Schröder).

Lorsqu'on la soumet à la distillation sèche, il y a formation de tétraphénylméthane, $C^{50}H^{20}$; après la distillation, il reste du benzophénone, en même temps qu'un corps fusible à 83-85 degrés, beaucoup plus soluble dans l'alcool. La formation du carbure paraît résulter de l'action de la benzine sur le benzophénone (Behr) :

$$2C^{12}H^6 + C^{26}H^{10}O^2 = H^2O^2 + C^{50}H^{20}.$$

Avec un mélange de benzoate et de sulfocyanate de baryum, Pfankuch a cru obtenir de l'acide benzacrylique ; mais Kékulé a démontré qu'il ne se forme dans cette réaction que du benzonitrile, comme produit principal.

En réagissant sur le benzoate de baryum, le soufre donne des produits complexes : benzine, acide benzoïque, diphényle, benzophénone; il se dégage de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, tandis qu'il reste dans la cornue un mélange de sulfure de baryum et de charbon (Radziszewski et Sokolowski).

Le *benzoate de strontiane* présente le même caractère que le sel de baryum. Il ne s'effleurit pas à l'air.

Benzoate de calcium.

Équiv... $C^{14}H^5CaO + 3Aq.$
Atom... $(C^7H^5O^2)^2Ca + 3H^2O.$

Il cristallise tantôt en grains, tantôt en cristaux plumeux, aiguillés (Kolbe, Lautmann); sa densité à 4 degrés est de 1,45 (Schröder). 1 partie exige pour se dissoudre 37,7 d'eau à 5 degrés (Beilstein); il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante.

A la distillation sèche, il donne naissance à du benzophénone, $C^{26}H^{10}O^2$, à un peu de benzine, d'anthraquinon et de tétraphénylméthane (Kékulé et Franchimont).

Benzoate de magnésium.

Équiv... $C^{14}H^5MgO^4 + 3Aq.$
Atom... $(C^7H^5O^2)Mg + 3H^2O.$

En évaporant la dissolution de ce sel en présence de l'acide sulfurique, il se dépose des masses sphériques, composées de petits prismes obliques; si on concentre jusqu'à pellicule, il reste une masse blanche, lamelleuse. 1 partie de sel anhydre exige pour se dissoudre 22 centimètres cubes d'eau à 25 degrés (Sestini).

Benzoate d'aluminium.

Équiv... $3C^{14}H^6O^4.2Al^2O^3 + Aq.$
Atom... $Al^2 \left\langle \begin{matrix} (C^7H^5O^2)^3 \\ (HO)^3 \end{matrix} \right. + H^2O.$

Une solution concentrée, par évaporation dans un lieu chaud, fournit des cristaux blancs, dendritiques.

Il est très soluble dans l'eau, rougit le papier de tournesol. Malgré sa solubilité, il se précipite assez facilement lorsqu'on mêle ensemble des solutions moyennement concentrées d'un benzoate alcalin et d'un sel d'alumine.

Benzoate de glucine.

Équiv... $C^{14}H^5GlO^4.$
Atom... $(C^7H^5O^2)^2Gl.$

Le sel neutre est soluble dans l'eau; il ne se précipite ni à froid, ni à chaud, lorsqu'on mêle le sulfate de glucine neutre avec une solution de benzoate de potassium; en abandonnant le liquide à une évaporation spontanée, il se dépose des cristaux présentant l'aspect de l'acide benzoïque et ne contenant pas trace de glucine. La masse se prend ensuite en une gelée qui paraît constituer un *sous-sel.*

Les *benzoates d'ytria, de zircone, de thorium* et *de cérium* sont des précipités caillebottés, demi-gélatineux, à peine solubles dans l'eau.

Benzoates métalliques.

Le *benzoate de zinc*, $C^{14}H^5ZnO^4$, préparé par double décomposition, est un sel anhydre, qui cristallise en prismes obliques dans une dissolution concentrée, ou en lames brillantes et arborescentes sous la cloche sulfurique. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, car son soluté, saturé à froid, se trouble à l'ébullition, et une partie du sel se dépose. Il est peu soluble dans l'alcool; sa réaction est acide au papier de tournesol.

Le *benzoate de nickel*, $C^{14}H^5NiO^4 + 3$ Aq, en atomes :

$$(C^7H^5O^2)^2Ni + 3H^2O,$$

se dépose lentement, sous forme de croûtes cristallisées, efflorescentes, d'un vert clair. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante; sa solution aqueuse, qui est acide au papier de tournesol, est précipitée par l'alcool (Sestini).

Le *benzoate de cobalt*, $C^{14}H^5CoO^4 + H^2O^2$, en atomes :

$$(C^7H^5O^2)^2Co + 2H^2O,$$

se prépare directement, comme le précédent. Il est cristallisé en lames très minces, allongées, striées, terminées en pointe. Il est brillant et possède en masse une couleur fleur de pêcher. A chaud, il perd son eau de cristallisation, et prend une teinte bleu violet; sa réaction est acide; il est très soluble dans l'eau (Sestini).

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^5CuO^4 + H^2O^2$, en atomes :

$$(C^7H^5O^2)^2Cu + 2H^2O,$$

se prépare par double décomposition au moyen du sulfate de cuivre dissous et du benzoate de sodium. Il se fait un précipité abondant qu'on sépare par filtration, qu'on lave et qu'on sèche à l'air dans des doubles de papier.

Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en belles lamelles rhomboïdales, étroites, allongées, bleu clair, se réunissant en masses sphériques. A chaud, il perd son eau de cristallisation et prend une couleur bleu foncé; sa dissolution aqueuse est acide au papier de tournesol.

A la dissolution sèche, il fournit de la benzine, de l'acide benzoïque, de l'éther phénylique, $(C^{12}H^5)^2O^2$, du benzoate de diphényle et du phénol (List). Si la température ne dépasse pas 275 degrés, il reste dans la cornue du salicylate de cuivre (Ettling).

Les *sels d'étain* se préparent au moyen des benzoates alcalins et des chlorures stanneux et stannique. Dans le premier cas, le précipité, qui est blanc rougeâtre, est insoluble dans l'eau et répond à la formule $C^{14}H^5SnO^4 + Aq$; le second, qui est incolore, paraît être une combinaison d'acide benzoïque et d'acide stannique (Sestini).

Le *benzoate ferreux* cristallise en aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool, s'effleurissant et devenant jaunes à l'air.

Le *sel ferrique* est en aiguilles jaunes, qui ne peuvent se dissoudre dans l'eau et dans l'alcool sans décomposition. Il y a formation d'un sous-benzoate, qu'on obtient directement en précipitant un benzoate, additionné d'alcali, par le chlorure ferrique.

Le *benzoate de manganèse*, $C^{14}H^5MnO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles transparentes, inaltérables à l'air, solubles dans 20 parties d'eau froide, peu solubles dans l'alcool.

Le *benzoate chromeux* est un précipité d'un gris rougeâtre qu'on obtient avec le protochlorure de chrome ; il perd de l'eau à chaud et possède à 100 degrés la formule $C^{14}H^5CrO^4$.

Le *benzoate de bismuth* est sous forme d'un précipité blanc. D'après Trommsdorff, il se dissout à chaud dans un excès d'acide benzoïque, et, par le refroidissement, on obtient des aiguilles qui se dissolvent dans l'alcool en laissant un léger résidu d'oxyde de bismuth.

Le *benzoate de plomb*, $C^{14}H^5PbO^4 + Aq$, en atomes :

$$(C^7H^5O^2)^2Pb + H^2O,$$

est une poudre blanche, qui cristallise dans l'acide acétique en paillettes incolores, retenant un équivalent d'eau de cristallisation qui se dégage à 100 degrés (Berzelius). Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

On obtient un *sous-sel plombique* lorsqu'on précipite un benzoate alcalin par le sous-acétate de plomb. Il a pour formule : $C^{14}H^5PbO^4 + PbO$ (B).

A la distillation, le benzoate de plomb fournit un peu d'acide benzoïque et un produit huileux qui ne contient pas de benzoate de phényle (Stenhouse).

Le *sel mercureux*, $C^{14}H^5Hg^2O^4$, est un précipité caillebotté, qui peut prendre l'aspect d'une poudre cristalline (Harff).

Le *sel mercurique*, $C^{14}H^5HgO^4 + Aq$, en atomes :

$$Hg(C^7H^5O^2)^2 + H^2O,$$

se présente sous forme d'un précipité blanc, volumineux, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'ammoniaque paraît susceptible de le convertir en benzoate de trimercurammonium :

$$C^{14}H^5(AzHHg^3)O^4 + H^2O^2.$$

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^5AgO^4$, qui se prépare par double décomposition, est un précipité caillebotté, blanc, peu soluble dans l'eau ; l'eau bouillante le dissout et l'abandonne par le refroidissement en écailles blanches, anhydres. 1 partie

exige 1,96 d'alcool absolu pour le dissoudre à 20 degrés (Mitscherlich). Il absorbe deux molécules d'ammoniaque (Reychler).

L'*urée benzoïque*, ($C^{14}H^6O^4 + 2C^2H^4Az^2O^2$), s'obtient en faisant dissoudre les deux corps dans l'alcool absolu.
Cristaux lamellaires, décomposables par l'eau (Dessaignes).

ANHYDRIDE BENZOIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^6 = C^{14}H^4O^2(C^{14}H^6O^4)$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^3 = (C^7H^5O)^2O$.

Syn. — *Acide benzoïque anhydre, Benzoate de benzoyle, Oxyde de benzoyle.*

Il a été découvert par Gerhardt, en 1852, en chauffant le chlorure benzoïque avec un benzoate alcalin :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^{14}H^5NaO^4 = NaCl + C^{14}H^4O^2(C^{14}H^6O)^4.$$

Gerhardt l'a encore obtenu en attaquant le chlorure benzoïque par l'oxalate neutre de potassium.
Il se forme aussi lorsqu'on fait réagir :
1° Le benzoate de sodium sur l'oxychlorure de phosphore ou le perchlorure de phosphore (Erdmann) ;
2° Le benzoate de sodium sur le chlorure de soufre (Heintz) ;
3° La baryte sur le chlorure benzoïque (Gal) :

$$2C^{14}H^5ClO^2 + 2BaO = 2BaCl + C^{28}H^{10}O^6;$$

4° L'acide benzoïque sur l'anhydride acétique (Anschütz); le rendement est de 50 pour 100;
5° Le nitrate de plomb sur le chlorure benzoïque (Lachowicz) :

$$2C^{14}H^5ClO^2 + 2AzO^6H = 2PbCl + C^{28}H^{10}O^6.$$

On ajoute du nitrate de plomb finement pulvérisé (six molécules) à une molécule de chlorure benzoïque ; on achève la réaction au bain-marie et on épuise le résidu par l'éther qui s'empare de l'anhydride. On peut remplacer le sel plombique par le nitrate d'argent.
Le rendement est de 94 pour 100;
6° L'éther chloroxycarbonique sur le benzoate de sodium (R. et W. Otto). Les auteurs admettent la formation transitoire d'un éther carboxylbenzoïque :

$$C^{14}H^5NaO^4 + C^4H^4(C^2HClO^4) - NaCl + C^2O^4[C^4H^4(C^{14}H^6O^4)],$$

corps que l'eau décompose en acide carbonique, alcool et anhydride benzoïque :

$$2C^2O^4[C^4H^4(C^{14}H^6O^4)] = 2C^2O^4 + 2C^4H^6O^2 + C^{14}H^4O^2(C^{14}H^6O^4).$$

Pour préparer l'anhydride benzoïque, Gerhardt mélange des quantités équimoléculaires de benzoate de sodium sec et de chlorure benzoïque; en chauffant le mélange au bain de sable, vers 130-140 degrés, il se fait un soluté limpide et il se dépose bientôt du sel marin. Après refroidissement, on lave à l'eau froide et au carbonate de sodium : il reste comme résidu une matière blanche, insoluble, constituée par l'anhydride pur, qu'on fait cristalliser à chaud dans l'alcool. Il ne faut employer que la plus faible quantité possible d'alcool, car, par un contact prolongé avec ce liquide, il tend à se faire de l'éther benzoïque.

Gerhardt a aussi conseillé de faire réagir l'oxalate neutre de potassium sur le chlorure benzoïque. Le sel bien desséché est introduit en poudre fine dans un ballon. on y ajoute son poids de chlorure et on chauffe sur une lampe en ayant soin d'imprimer à l'appareil un mouvement de rotation, afin de répartir uniformément le liquide dans la masse. On laisse refroidir, on enlève le chlorure de potassium par des lavages à l'eau froide, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. La réaction est la suivante :

$$2C^{14}H^5ClO^2 + C^4K^2O^8 = 2KCl + C^2O^2 + C^2O^4 + C^{28}H^{10}O^6.$$

Lorsqu'on n'a pas de chlorure benzoïque, on peut éviter sa préparation en ayant recours à l'oxychlorure de phosphore. On introduit ce dernier dans un ballon et on y ajoute un peu plus de cinq fois son poids de benzoate de sodium pulvérisé, en agitant constamment pour régulariser la réaction. On chauffe ensuite au bain de sable à 150 degrés. Lorsque le mélange ne présente plus l'odeur du chlorure benzoïque, on lave à l'eau froide additionnée d'un peu de carbonate de sodium, ou même d'ammoniaque, pour enlever un peu de chlorure benzoïque s'il en reste encore dans le mélange. La formation de l'anhydride benzoïque s'explique très bien, puisque le chlorure benzoïque se produit d'abord dans la première phase de la réaction de l'oxychlorure sur un benzoate alcalin.

Enfin, au lieu d'oxychlorure, on peut employer le perchlorure de phosphore : lorsqu'on mélange ce dernier avec 6 parties de benzoate de sodium sec, il y a dégagement de chaleur et production d'un sirop épais, qu'il suffit de maintenir à une douce chaleur pour achever la réaction (Erdmann).

Lorsqu'on prépare de grandes quantités d'anhydride benzoïque, au lieu de le faire cristalliser dans l'alcool, il est préférable de le purifier par distillation. Au-dessus de 350 degrés, on recueille un liquide huileux, incolore, qui se fond par le refroidissement en rhombes très aigus ou en prismes aciculaires ayant une légère odeur d'amandes amères. Les cristaux qui se déposent dans l'alcool sont plus brillants et rappellent légèrement l'odeur de l'éther benzoïque. Si on veut obtenir de beaux cristaux, il faut fondre l'anhydride à une douce chaleur et laisser refroidir très lentement; dès qu'une portion s'est concrétée, on décante la partie encore liquide, en opérant comme pour le bismuth ou le soufre.

L'anhydride benzoïque cristallise en prismes rhombiques (Bodewig), fusibles

à 42 degrés; fondu sous l'eau, il reste longtemps liquide après le refroidissement, même lorsqu'on l'agite. Il distille sans altération à 360 degrés (Anschütz); sa densité à 4 degrés est de 1,24. Il est insoluble dans l'eau, qui l'attaque cependant lentement, même à froid; l'eau bouillante l'acidifie promptement, bien qu'une ébullition prolongée soit nécessaire pour amener sa transformation en acide hydraté. Il est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, et les solutés, récemment préparés, sont neutres aux réactifs.

Les alcalis étendus le transforment en acide benzoïque, surtout à chaud. L'ammoniaque paraît sans action; mais à chaud, l'anhydride se dissout rapidement, et, si la solution est concentrée, il se dépose par le refroidissement des cristaux de benzamide, tandis que le liquide retient en solution du benzoate d'ammoniaque.

L'aniline est sans action à froid; à une douce chaleur, il y a dissolution, formation d'eau et la matière se prend, par le refroidissement, en magnifiques lamelles de benzanilide.

Lorsqu'on chauffe l'anhydride benzoïque avec du formiate de sodium sec, il se dégage de l'oxyde de carbone et il se sublime de l'acide benzoïque ordinaire.

L'anhydride benzoïque s'unit directement au brome, sans dégager d'acide bromhydrique; on remarque l'odeur du bromure benzoïque, mais il n'y a pas formation d'acide bromobenzoïque (Gal).

Chauffé dans un courant d'acide chlorhydrique, il se dédouble en chlorure benzoïque et acide benzoïque :

$$C^{28}H^{10}O^{6} + HCl = C^{14}H^{5}ClO^{2} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Avec l'hydrogène sulfuré, il y a production de sulfure de benzoyle; avec l'oxamide, vers 200 degrés, il y a formation de benzamide et d'acide benzoïque (Geuther).

Lorsqu'on chauffe un mélange équimoléculaire d'urée et d'anhydride benzoïque, à une température comprise entre 140 et 150 degrés, on obtient de l'acide cyanurique, du benzamide et de la benzoylurée (Geuther).

ANHYDRIDES MIXTES DE L'ACIDE BENZOIQUE.

Anhydride acétobenzoïque.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{6} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{3} = C^{2}H^{3}O^{2}.C^{7}H^{5}O^{2}$.

Syn. — *Acide acétobenzoïque anhydre, Acétate de benzoyle, Benzoate d'acétyle.*

Gerhardt a obtenu ce composé en faisant réagir le chlorure acétique sur le benzoate de sodium. L'action est si vive qu'il n'est pas nécessaire de chauffer; on lave à l'eau et au carbonate de sodium. On peut aussi traiter le chlorure benzoïque par l'acétate de soude sec (anhydride benzoacétique).

Les deux produits obtenus sont sirupeux, légèrement colorés en jaune; ils possèdent la même odeur aromatique. Soumis à l'action de la chaleur, ils se comportent de la même manière, donnant à la distillation de l'anhydride acétique, tandis qu'il reste dans la cornue de l'anhydride benzoïque.

Toutefois, suivant Loir, les deux composés ne sont pas identiques :

1° Traité par l'acide chlorhydrique gazeux, vers 130 degrés, l'anhydride benzoacétique fournit à la distillation du chlorure acétique, tandis que l'anhydride acétobenzoïque, qui ne donne rien à 130 degrés, laisse passer vers 160 degrés du chlorure benzoïque.

2° Soumis à l'action du chlore pur et sec, l'anhydride benzoacétique donne vers 140 degrés un liquide qui, au contact de l'eau, dégage de la chaleur, sans laisser déposer d'acide benzoïque. L'anhydride acétobenzoïque fournit seulement à 170 degrés un liquide visqueux qui fournit au contact de l'eau une abondante cristallisation d'acide benzoïque. Dans le premier cas, il y a production d'acide monochloracétique, et dans le second d'acide benzoïque monochloré.

Pour Loir, l'anhydride acétobenzoïque est l'éther benzoïque de l'acide acétique, ce dernier fonctionnant comme alcool : $C^4H^2O^2(C^{14}H^6O^4)$; l'anhydride benzoacétique est l'éther acétique de l'acide benzoïque, celui-ci fonctionnant comme alcool : $C^{14}H^4O^2(C^4H^4O^4)$.

Loir admet que les anhydrides simples ou mixtes possèdent des propriétés aldéhydiques. En effet, au contact du bisulfite de sodium et au voisinage de zéro, les deux anhydrides précédents donnent naissance à de larges aiguilles cristallines, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther; la solution aqueuse dégage de l'acide sulfureux avec l'acide sulfurique, le liquide retenant de l'acide acétique et de l'acide benzoïque.

Suivant Green, l'anhydride acétobenzoïque et l'anhydride benzoacétique constituent un seul et même corps, dont les réactions sont identiques sous l'influence de l'acide chlorhydrique et du chlore. Avec l'acide chlorhydrique, la saturation à froid fournit des chlorures d'acétyle et de benzoyle, ainsi que les acides acétique et benzoïque, comme le prévoit la théorie; à la distillation, il passe de l'acide acétique et de l'anhydride acétique ; au-dessous de 120 degrés, ces produits sont accompagnés d'un peu de chlorure de benzoyle. Avec le chlore, on obtient dans les deux cas du chlorure acétique et de l'acide monochloracétique, du chlorure de benzoyle et de l'acide benzoïque monochloré.

Anhydride angélobenzoïque.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^6 = C^{10}H^6O^2(C^{14}H^6O^4)$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^3 = (C^5H^7O.C^7H^5O)O$.

(Voy. *Anhydrides angéliques.*)

Anhydride valérobenzoïque.

Équiv .. $C^{24}H^{14}O^{6} = C^{10}H^{8}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^{3} = C^{5}H^{9}O^{2}.C^{7}H^{5}O$.

Syn — *Valerianate de benzoyle, Acide valérobenzoïque anhydre, Anhydride isovalérobenzoïque*

Il a été préparé par Chiozza, en 1853, en faisant réagir le chlorure benzoïque sur le valérianate de potassium. Il est à peine nécessaire de chauffer, car la réaction est très vive. On lave le produit avec une lessive faible de carbonate de potassium; on reprend par l'éther pur, exempt d'alcool, et on évapore au bain-marie la solution éthérée, après l'avoir agitée avec du chlorure de calcium.

C'est une huile limpide, fortement réfringente, neutre aux réactifs, plus pesante que l'eau; son odeur est analogue à celle de l'anhydride valérianique et ne présente rien de désagréable; ses vapeurs sont âcres et irritent fortement les yeux.

Chauffé vers 260 degrés, il se dédouble en acides benzoïque et valérianique anhydres. Les solutions alcalines le dédoublent en valérianate et en benzoate; avec une petite quantité de potasse caustique, il se convertit en benzoate de potassium, tandis qu'il se dégage de l'acide valérianique ordinaire:

$$C^{24}H^{14}O^{6} + KHO^{2} = C^{14}H^{5}KO^{4} + C^{10}H^{10}O^{4}.$$

Cette réaction n'est pas bien nette, car elle est accompagnée de quelques produits secondaires (Chiozza).

Anhydride œnanthobenzoïque.

Équiv... $C^{28}H^{18}O^{6} = C^{14}H^{12}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Atom... $C^{14}H^{18}O^{3} = C^{7}H^{13}O^{2}.C^{7}H^{5}O$.

Obtenu par Malebra en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur l'œnanthylate de potassium.

Liquide huileux, ayant pour densité 1,043 à 11 degrés.

Anhydride pélargobenzoïque.

Équiv... $C^{32}H^{22}O^{6} = C^{18}H^{16}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Atom ... $C^{16}H^{22}O^{3} = C^{9}H^{17}O^{2}.C^{7}H^{5}O$.

Syn. — *Benzoate de pélargyle, Pélargonate de benzoyle.*

(Voy. *Anhydrides pélargoniques.*)

Anhydride myristobenzoïque.

Équiv... $C^{42}H^{32}O^6 = C^{28}H^{26}O^2(C^{14}H^6O^4)$.
Atom... $C^{21}H^{32}O^3 = C^{14}H^{27}O^2.C^7H^5O$.

Corps qui cristallise en lamelles fusibles à 38 degrés (Malebra).

PEROXYDE DE BENZOYLE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^8$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^4 = (C^7H^5O)^2O^2$.

Brodie a obtenu ce corps en délayant dans de l'eau des quantités équivalentes de chlorure benzoïque et de bioxyde de baryum; on lave le produit de la réaction avec une lessive faible de soude, et on le fait cristalliser dans l'éther ou dans le sulfure de carbone.

Il se sépare de sa solution éthérée en gros cristaux rhombiques, brillants, fusibles à 103°,5, détonant à une température plus élevée. Il est soluble dans l'éther et dans la benzine; il se dissout dans 39,5 parties de sulfure de carbone, à la température de 15 degrés. Chauffé avec de la benzine à 140 degrés, il se dédouble en acide carbonique et en benzoate de diphényle, accompagné d'un peu de diphényle (Lippmann).

Chauffé avec du toluène, il donne le carbure $C^{28}H^{12}$; avec le m-xylol, le carbure $C^{32}H^{16}$.

Il ne réagit pas sur l'amylène à la pression ordinaire; mais, si on chauffe le mélange en tubes scellés, vers 100 degrés, il se produit un peu d'hydrure d'amyle, une trace d'acide carbonique, de l'acide benzoïque, et un corps huileux incristallisable, non distillable, que la potasse alcoolique dédouble en acide benzoïque et en différents corps, parmi lesquels on a pu caractériser l'oxyde d'amylène, $C^{20}H^{20}O^2$.

Bouilli avec une lessive de potasse, le peroxyde de benzoyle se décompose en oxygène et en acide benzoïque (Brodie).

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE BENZOIQUE

En raison de sa grande stabilité, l'acide benzoïque donne naissance à de nombreux produits de substitution : chlorés, bromés, iodés, nitrés, chloronitrés, etc. Tous ces corps n'ont guère été bien étudiés que depuis quelques années; cette étude est difficile en raison des nombreux cas d'isomérie qu'il faut distinguer les uns des autres, plusieurs corps pouvant d'ailleurs prendre naissance dans une même réaction. C'est ainsi qu'en faisant réagir le chlore sur l'acide benzoïque, sous l'influence des rayons solaires, on obtient des dérivés plus ou moins chlorés, dont la séparation est difficile (Herzog, Stenhouse, Field); mêmes complications lorsqu'on attaque l'acide par un

mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, ou d'acide cinnamique par le chlorure de chaux.

Toutefois, dès l'année 1852, Chiozza a obtenu à l'état de pureté un acide monochlorobenzoïque en attaquant l'acide salicylique par le perchlorure de phosphore. Péligot a préparé un acide bromobenzoïque en faisant réagir le brome sur le benzoate d'argent; Mülder a pu nitrer l'acide benzoïque au moyen de l'acide nitrique bouillant, etc. Par substitution directe, on obtient de préférence les *métadérivés*.

Un bon procédé de préparation consiste à oxyder les produits de substitution du toluène. C'est ainsi que l'acide p-nitrobenzoïque s'obtient en partant du p-nitrotoluène. Les dérivés *para* et *méta* de ce carbure doivent être oxydés de préférence par le mélange chromique, tandis que les dérivés *ortho* sont traités par le permanganate de potassium ou par l'acide nitrique étendu.

Pour obtenir les dérivés halogénés, on peut encore prendre pour point de départ les amido ou les nitrobenzoates; on les transforme en diazodérivés et on remplace finalement l'azote par le chlore, le brome ou l'iode. Par fusion avec la potasse caustique, on peut enlever directement les haloïdes; il en est de même avec l'amalgame de sodium, qui détermine le remplacement des haloïdes par l'hydrogène.

Acides fluobenzoïques.

Équiv... $C^{14}H^5FlO^4$.
Atom... $C^7H^5FlO^2 = C^6H^4Fl.CO^2H$.

I. — Acide orthofluobenzoique.

Il a été préparé par Paterno et Oliveri en partant de l'acide anthranilique. On dissout ce dernier dans la plus petite quantité possible de nitrite d'éthyle; en ajoutant alors un excès d'éther pur, saturé de vapeurs nitreuses, il se sépare de petits cristaux d'acide diazoamidoanthranilique. Ce corps, décomposé par l'acide fluorhydrique, donne l'acide o-fluobenzoïque.

Il est en aiguilles incolores, fusibles à 117-118 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther, plus solubles dans l'eau bouillante que ses deux isomères.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4FlCaO^4 + H^2O^2$, cristallise en lamelles très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, qui retient également une molécule d'eau, ressemble au précédent.

II. — Acide métafluobenzoique.

Il se prépare au moyen de l'acide m-amidobenzoïque, fusible à 172-175 degrés. On transforme ce corps en dérivé diazoamidé en le dissolvant dans la

plus petite quantité possible d'alcool absolu, puis en ajoutant de l'alcool saturé de vapeurs nitreuses, jusqu'à formation de précipité. Le dérivé diazoamidé est décomposé à chaud par un grand excès d'acide fluorhydrique concentré.

Il cristallise en lamelles fusibles à 123-124 degrés, ressemblant à celles de l'acide benzoïque.

Le *sel sodique*, $C^{14}H^4NaFlO^4 + Aq$, cristallise en écailles.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4CaFlO^4 + 3Aq$, est en lamelles brillantes, solubles dans l'eau chaude.

Le *sel d'argent* cristallise dans l'eau chaude en aiguilles anhydres, ayant par conséquent pour formule $C^{14}H^4AgFlO^4$.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{14}H^5FlO^4)$, est un liquide bouillant à 192-194 degrés (P. et O.).

III. — Acide parafluobenzoique.

Il a été obtenu par Schmitt et Gehren en traitant à l'ébullition l'acide p-diamidobenzoïque par l'acide fluorhydrique fumant ; par Wallach, en oxydant à 160 degrés, au moyen du mélange chromique, le p-fluotoluène.

Il cristallise dans l'eau en prismes orthorhombiques, nacrés, pointus, fondant à 180-181 degrés (Paterno), 181-182 degrés (Wallach). Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; sa saveur est douce ; il est volatil dans la vapeur d'eau ; par une ébullition prolongée avec l'acide nitrique, il se convertit en acide nitrofluobenzoïque. Chauffé graduellement, il se volatilise sans décomposition.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4CaFl^4O^4 + 3Aq$, cristallise en prismes solubles dans l'eau. A la distillation sèche avec de l'hydrate de chaux, il se scinde en phénol, fluorure de calcium et carbonate de chaux (P.):

$$C^{14}H^4CaFlO^4 + 2CaHO^2 = C^{12}H^6O^2 + C^2Ca^2O^6 + FlCa.$$

Le *sel de barym*, $C^{14}H^4BaFlO^4 + H^2O^2$, cristallise en prismes solubles dans l'eau (Schmitt et Gehren). Paterno et Oliveri ont préparé un sel peu soluble, retenant deux molécules d'eau.

Le *sel d'argent* est anhydre, cristallin.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^5FlO^4)$, est en cristaux brillants, susceptibles de distiller sans décomposition.

Les trois acides fluobenzoïques qui viennent d'être décrits peuvent être administrés à l'intérieur, à la manière de l'acide benzoïque : on les retrouve alors dans l'urine à l'état d'acides fluohippuriques.

IV. — Acide difluobenzoïque.

Équiv... $C^{14}H^{4}Fl^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{4}Fl^{2}O^{2} = C^{6}H^{3}Fl^{2}.CO^{2}H$.

Lorsqu'on attaque l'acide benzoïque par l'oxyfluorure de chrome, $CrO^{2}Fl^{2}$ (obtenu en distillant un mélange de 60 parties de chromate de potassium, 100 parties de fluorure de calcium et 180 parties d'acide sulfurique concentré), l'action est très énergique. On reprend le produit par une lessive étendue de soude, qu'on neutralise par fractionnement au moyen de l'acide chlorhydrique, l'acide bisubstitué n'étant saturé qu'en dernier lieu.

Purifié par cristallisation dans la benzine, l'acide difluobenzoïque ressemble à l'acide benzoïque. Il se sublime comme ce dernier, mais plus difficilement, pour se déposer sous forme d'aiguilles aplaties. Il ne fond qu'à 232 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide et fort peu dans l'eau bouillante, l'alcool froid et la benzine ; il est au contraire très soluble dans l'éther et dans l'acide acétique cristallisable.

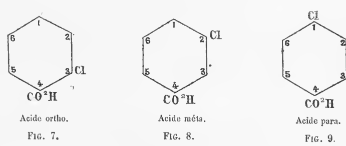
Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{3}Fl^{2}CaO^{4} + 3Aq$, cristallise en faisceaux aiguillés, exigeant pour se dissoudre 200 parties d'eau à 15 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{3}Fl^{2}BaO^{4}$, est un sel anhydre qui cristallise en écailles. 100 parties d'eau renferment 1,19 de ce sel à la température de 150 degrés (J. et H.).

Dérivés chlorés.

I. — Acides monochlorobenzoïques.

Équiv... $C^{14}H^{5}ClO^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{5}ClO^{2} = C^{6}H^{4}Cl.CO^{2}H$.



Acide ortho. Fig. 7. — Acide méta. Fig. 8. — Acide para. Fig. 9.

1° *Acide orthochlorobenzoïque.*

L'acide orthochlorobenzoïque prend naissance :

1° Lorsqu'on attaque l'acide salicylique par le perchlorure de phosphore, ce

qui fournit le chlorure $C^{14}H^4Cl^2O^2$, que l'eau bouillante transforme en acide benzoïque monochloré et en acide chlorhydrique (Chiozza) :

$$C^{14}H^4Cl^2O^2 + H^2O^2 = HCl + C^{14}H^5ClO^4;$$

2° Lorsqu'on attaque par le même réactif l'essence de *Gaulteria procumbens* (Glutz) :

$$C^2H^2(C^{14}H^6O^4) + 2\,PhCl^5 = C^2H^2(HCl) + HCl + PhCl^3O^2 + C^{14}H^4Cl^2O^2;$$

3° En chauffant à 250-270 degrés la m-chloronitrobenzine avec une solution alcoolique de cyanure de potassium (Richter);

4° En oxydant à l'ébullition l'o-chlorotoluène avec une dissolution étendue de permanganate de potassium (Emmerling).

Pour le préparer, Chiozza fait réagir l'acide salicylique sur deux molécules de perchlorure de phosphore ; ce mélange ne tarde pas à se liquéfier, avec dégagement de chaleur. A la distillation, il se dégage de l'acide chlorhydrique, il se fait un léger sublimé, la masse se boursoufle, noircit, en laissant pour résidu un charbon très léger. On rectifie le produit distillé, de manière à recueillir ce qui passe entre 200 et 250 degrés, ce qui fournit le chlorure de chlorobenzoyle, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^6O^6 + 2\,PhCl^5 = 2\,PhCl^3C^2 + C^{14}H^4Cl^2O^2,$$

chlorure que l'eau bouillante convertit immédiatement en acide chlorhydrique et en acide chlorobenzoïque.

Kolbe et Lautemann attaquent un équivalent de salicylate de sodium sec par deux équivalents de perchlorure de phosphore ; lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on distille et on rectifie le produit distillé. Ce qui passe au-dessus de 240 degrés renferme, outre le chlorure $C^{14}H^4Cl^2O^2$, une petite quantité de chlorure de salicyle, un chlorure $C^{14}H^4Cl^4$, ainsi qu'un corps oléagineux, insoluble dans l'eau et dans les alcalis. En faisant bouillir le tout avec l'eau, il se fait un peu d'acide salicylique ; mais ce corps est plus soluble que l'acide chlorobenzoïque, il reste dans les eaux mères, et il est facile de purifier ce dernier par une seule cristallisation dans l'eau. On peut aussi faire bouillir le chlorure impur avec une lessive de soude, précipiter par l'acide chlorhydrique, faire digérer le précipité avec un lait de chaux clair : l'acide salicylique reste sous forme de sel calcique insoluble et la solution ne retient que l'acide o-chlorobenzoïque (Beilstein).

L'acide o-chlorobenzoïque cristallise en longues aiguilles brillantes, rappelant celles de l'acide salicylique, dont il se distingue aisément en ce qu'il ne colore pas en violet les persels de fer. Il fond à 137 degrés (Kékulé). 1 partie exige 881 parties d'eau à zéro pour se dissoudre (Kolbe, Lautemann); il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

L'amalgame de sodium le réduit aisément et le ramène à l'état d'acide benzoïque; celui-ci est accompagné de quelques matières étrangères, ce qui l'avait

fait prendre pour un acide particulier, l'*acide salylique*, par Uslar et Limprich, Kolbe et Lautemann; mais il suffit pour le purifier de le distiller avec de l'eau : les vapeurs aqueuses entraînent de l'acide benzoïque pur (Beilstein). Fondu avec du formiate de sodium, le chlorobenzoate de potassium fournit également de l'acide benzoïque (V. Meyer); avec la potasse en fusion, il y a formation d'acide métaoxybenzoïque, accompagné d'un peu d'acide salicylique.

Le *sel d'ammonium* est très soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{4}CaClO^{4} + H^{2}O^{2}$, est beaucoup plus soluble dans l'eau que ses deux isomères. Il est à peine soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool chaud (L. et U.).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{4}BaClO^{4} + 3Aq$, est très soluble : 100 parties d'eau à 18°,5 dissolvent 31,2 parties de sel anhydre. Une solution concentrée à chaud se prend par le refroidissement en une masse de cristaux radiés, ou en petits mamelons d'un blanc éclatant.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{4}AgClO^{4}$, se prépare en versant du nitrate d'argent dans une solution bouillante de chlorobenzoate d'ammonium ; il se fait immédiatement un précipité formé de petits cristaux qui se réunissent au fond du vase. La liqueur surnageante fournit, par le refroidissement, des cristaux mamelonnés d'un volume plus considérable.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{14}H^{5}ClO^{4})$, est un liquide bouillant à 138-142 degrés (Kékulé), à 143 degrés (Glutz).

Le *chlorure*, $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{2}$, bout à 235-238 degrés (Emmerling).

2° *Acide métachlorobenzoïque.*

L'acide m-chlorobenzoïque se forme :

1° Lorsqu'on attaque directement l'acide benzoïque par le chlore, ou mieux par un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, ou encore par une solution bouillante de chlorure de chaux (Stenhouse, Field, Otto). Il se produit plusieurs dérivés dont il est difficile d'effectuer la séparation ;

2° En chlorurant l'acide benzoïque par le perchlorure d'antimoine (Gerhardt);

3° En décomposant par l'acide chlorhydrique bouillant l'acide chlorohippurique (Otto) :

$$C^{18}H^{8}ClO^{6} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{5}AzO^{4} + C^{14}H^{5}ClO^{4};$$

4° Par l'oxydation du m-chlorotoluène au moyen du mélange chromique (Wroblewsky) :

$$C^{14}H^{5}Cl + 2O^{2} = C^{14}H^{5}ClO^{4}.$$

Wroblewsky est parti de la chlorotoluidine correspondante ; il l'a transformée en azotate de diazochlorotoluol, que l'alcool absolu bouillant ramène à l'état de toluène monochloré ;

5° En faisant réagir vers 200 degrés la p-chloronitrobenzine sur le cyanure de potassium (Richter) ;

6° Lorsqu'on traite par l'eau bouillante le chlorure $C^{14}H^4Cl^2O^2$, obtenu en distillant l'acide sulfobenzoïque avec deux molécules de perchlorure de phosphore (Limpricht) :

$$C^{14}H^6O^4.S^2O^6 + 2PhCl^5 = 2PhCl^3O^2 + C^{14}H^4Cl^2O^2.S^2O^4.$$
$$C^{14}H^4Cl^2O^2S^2O^4 = S^2O^4 + C^{14}H^4Cl^2O^2.$$
$$C^{14}H^4Cl^2O^2 + H^2O^2 = HCl + C^{14}H^5ClO^4.$$

Pour préparer l'acide m-chlorobenzoïque, on chauffe à 150 degrés, en tubes scellés, 7 parties d'acide benzoïque avec 4 parties de peroxyde de manganèse et 40 parties d'acide chlorhydrique fumant. On purifie le produit des tubes par plusieurs cristallisations successives (Hübner et Weiss).

L'acide m-chlorobenzoïque cristallise en petits prismes fusibles à 152 degrés (Griess), à 153 degrés (Beilstein et Schulen). Il est très peu soluble dans l'eau, car 1 partie exige 2840 parties d'eau à zéro pour se dissoudre (Kolbe, Lautemann).

L'acide azotique fumant le convertit en dérivé chloronitré (H. et W.); l'amalgame de sodium le ramène à l'état d'acide benzoïque (Beilstein). La potasse fondante le transforme en acide m-oxybenzoïque (Dembey); on reprend le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique et on purifie l'acide par la cristallisation.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4CaClO^4 + 3Aq$, cristallise en fines aiguilles avec trois équivalents d'eau (Limpricht, Uslar). 1 partie exige pour se dissoudre 82,6 parties d'eau à 12 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^4ClBaO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau (Hübner).

Le *sel de plomb* est un précipité blanc (L. et U.).

Le *sel d'argent* est anhydre (L. et U.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^5ClO^4)$, est un liquide qui bout à 245 degrés (L. et U.).

Le *chlorure*, $C^{14}H^4Cl^2O^2$, est un liquide bouillant à 225 degrés (L. et U.), soit environ 10 degrés au-dessous de son isomère ortho.

3° *Acide parachlorobenzoïque.*

Syn. — *Acide chlorodracylique.*

Il a été préparé par Beilstein et Geitner en oxydant le p-chlorotoluène par l'acide chromique; on peut aussi se servir d'une dissolution étendue de caméléon minéral (Emmerling).

Lorsqu'on traite l'acide azoamidodracylique par l'acide chlorhydrique, il se dégage du gaz et il se produit un corps cristallin, l'acide chlorodracylique, qu'on peut sublimer en houppes soyeuses, tandis qu'il reste dans les eaux mères du chlorhydrate d'acide amidobenzoïque (Beilstein et Wilbrand) :

$$C^{28}H^{11}Az^3O^8 + HCl = Az^2 + C^{14}H^7AzO^4 + C^{14}H^5ClO^4.$$

Enfin, l'acide p-chlorobenzoïque a été obtenu par Müller en oxydant à froid, puis à une douce chaleur, le chlorobenzol par du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu.

L'acide p-chlorobenzoïque se sublime en lamelles fusibles à 235 degrés (Müller), à 236 degrés (Beilstein); il exige 5288 parties d'eau pour se dissoudre (M.); il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de calcium* cristallise avec trois équivalents d'eau. Il a pour formule $C^{14}H^4CaClO^4 + 3\,Aq$ (B. et S.).

Le *sel de baryum* a pour formule $C^{14}H^4BaClO^4 + 2\,H^2O^2$ (M.).

Le *sel d'argent* est anhydre (E.).

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{14}H^5ClO^4)$, se prépare en faisant réagir sur le sel précédent l'éther méthyliodhydrique. Il cristallise en grosses aiguilles fusibles à 42 degrés (E.).

Le *chlorure*, $C^{14}H^4Cl^2O^2$, est un liquide bouillant à 220-222 degrés, ayant pour densité 1,377 (E.).

II. — Acides dichlorobenzoiques.

Équiv... $C^{14}H^4Cl^2O^4$.
Atom... $C^7H^4Cl^2O^2 = C^6H^3Cl^2.CO^2H$.

1° *Acide (v-)om-dichlorobenzoïque.*

$(CO^2H : Cl : Cl = 1 : 2 : 3)$.

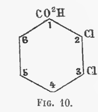


Fig. 10.

a été préparé par Seeling en oxydant le dichlorotoluène correspondant par le permanganate de potassium.

Il fond à 166 degrés.

Un dérivé dichloré, qui paraît identique avec le précédent, a été obtenu par Claus et Pfeiffer en attaquant l'acide benzoïque par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique. A cet effet, on fait bouillir 1 partie d'acide avec 10 parties d'acide chlorhydrique et 50 parties d'eau, puis on ajoute peu à peu une solution aqueuse contenant 3 parties de chlorate de potassium. Après vingt-quatre heures d'ébullition, il se sépare par le refroidissement un mélange d'acides mono et bichlorés, faciles à séparer par la cristallisation des sels barytiques. Les dernières eaux mères fournissent le dérivé dichloré en petits mamelons sphériques, solubles dans 12,5 parties d'eau à 28 degrés, ayant pour formule :

$$C^{14}H^3Cl^2BaO^4 + 3Aq.$$

Séparé de ce sel, l'acide libre cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguille feutrées, fusibles à 150 degrés, sublimables sans altération. Il exige 1250 parties d'eau à 18 degrés pour se dissoudre; il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé avec de la chaux, il fournit de l'o-dichlorobenzine.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3Cl^2O^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles brillantes, concentriques.

2° *Acide mp-(o-)dichlorobenzoïque.*

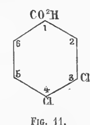


Fig. 11.

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on fait bouillir l'acide benzoïque avec une dissolution de chlorure de chaux, ou avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium (Beilstein);

2° En attaquant à chaud par l'acide chlorhydrique l'acide hippurique dichloré (Otto);

3° En traitant l'acide sulfochlorobenzoïque par le perchlorure de phosphore (Otto);

4° Lorsqu'on chauffe à 110 degrés, pendant dix à douze heures, le produit d'addition du toluène, $C^{14}H^6Cl^8$, par une solution alcoolique de potasse. On ajoute de l'eau, on filtre pour séparer une huile brune et on traite la solution par l'acide chlorhydrique (Pieker);

5° En oxydant le m-p-dichlorotoluène ou le chlorure dichlorobenzylique par l'acide chromique (Beilstein et Kuhlberg). Lellmann et Klotz chauffent en tubes scellés à 130-140 degrés pendant deux jours le toluène o-dichloré, dérivé par chloruration directe du p-acétoluide, avec 4 volumes d'acide azotique étendu de 9 volumes d'eau;

6° En chauffant avec de l'eau, vers 200 degrés, le trichlorure dichlorobenzoïque, $C^{14}H^3Cl^5$, en atomes :

$$C^7H^3Cl^5 = C^6H^3Cl^2.CCl^3;$$

7° En chlorurant à 200 degrés l'acide p-chlorobenzoïque au moyen du perchlorure d'antimoine (Beilstein);

8° Dans l'attaque, à 200 degrés, de l'acide p-oxybenzoïque chloré par le perchlorure de phosphore (Lössner).

Pour le préparer, on fait bouillir l'acide benzoïque avec une solution de chlorure de chaux, ce qui fournit d'abord de l'acide monochlorobenzoïque :

$$C^{14}H^6O^4 + ClO.CaO = CaCl + H^2O^2 + C^{14}H^4ClCaO^4.$$

Comme le réactif ne réagit que difficilement sur le sel calcique, on précipite par l'acide chlorhydrique. Aussitôt que la liqueur est devenue neutre, on filtre et l'on fait bouillir une seconde fois avec le chlorure de chaux :

$$C^{14}H^5ClO^4 + ClO.CaO = CaCl + H^2O^2 + C^{14}H^3Cl^2CaO^4.$$

On répète une troisième fois la même opération et l'on combine avec la baryte l'acide brut, qui renferme un peu d'acide trichlorobenzoïque; le sel barytique étant très peu soluble, on le purifie aisément par cristallisation (Beilstein).

L'acide libre, ainsi préparé, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 201 degrés, distillables sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage à chaud, très soluble dans l'alcool.

Le *sel de calcium* a pour formule $C^{14}H^3Cl^2CaO^4 + 3Aq$.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Cl^2BaO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool; 100 parties d'eau dissolvent 1,1 de sel à la température de 18 degrés (B. et K.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^4Cl^2O^4)$, se prépare en chauffant à 180 degrés le trichlorure de dichlorotoluène avec de l'alcool absolu.

Liquide doué d'une odeur agréable, bouillant à 262-363 degrés.

Le *chlorure*, $C^{14}H^3Cl^3O^2$, est sous forme d'un liquide qui bout à 240 degrés (B. et K.).

3° *Acide op-dichlorobenzoïque.*

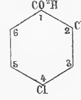


Fig. 12.

Il a été obtenu par Lellmann et Klotz en prenant pour point de départ l'o-chloro-p-nitrotoluène, qu'on se procure en attaquant le p-nitrotoluène par le perchlorure d'antimoine. On le convertit successivement en p-toluidine-o-chlorée et en dichlorotoluène par la réaction de Griess; on oxyde ensuite ce dernier carbure. Ainsi préparé, cet acide dichloré fond à 158 degrés et se sublime sans altération en aiguilles flexibles, solubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Cl^2BaO^4 + 3Aq$, cristallise en aiguilles.

4° *Acide (a-)om-dichlorobenzoïque.*

Fig. 13.

Il se forme dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on attaque par le chlore l'acide mp-chlorobenzoïque (Beilstein) ;

2° En faisant réagir l'eau sur le trichlorure de dichlorobenzine (Schultz) ;

3° Par l'oxydation de l'éthylbenzine-p-dichlorée, $C^{16}H^8Cl^2$, en atomes :

$$C^8H^8Cl^2 = C^6H^3Cl^2.C^2H^5.$$

On fait bouillir pendant trois jours, à raison de dix heures par jour, l'hydrocarbure avec 4 parties de dichromate de potassium pulvérisé, 8 parties d'acide sulfurique et 100 parties d'eau (Istrati, *Acide benzoïque diparachloré*) ;

4° En transformant l'acide o-chloro-m-nitrobenzoïque en acide o-chloro-m-amidobenzoïque, qu'on transforme en dérivé chloré au moyen du nitrite de potassium et de l'acide chlorhydrique (Hübner);

5° Lorsqu'on chauffe à 140 degrés le dichlorotoluène avec de l'acide azotique (Lellmann et Klotz).

Pour le préparer, Beilstein chauffe pendant trois jours, à 180 degrés, un mélange formé de 4 grammes d'acide o-chlorobenzoïque avec 2,5 parties de bichromate de potassium et 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,2. On fait bouillir avec de nouvelles quantités d'eau, et on passe par le sel de baryum qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles fusibles, sublimables, fusibles à 156 degrés (Schulz), bouillant à 301 degrés. Lorsqu'il a été sublimé, il peut rester en surfusion jusqu'à 138 degrés. Il exige 1121 parties d'eau à 11 degrés pour se dissoudre (B.). Il est très peu soluble dans l'essence de pétrole et le sulfure de carbone, davantage dans la benzine et le chloroforme, surtout à chaud.

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^3Cl^2(AzH^4)O^4$, cristallise en fines aiguilles, dans une dissolution très concentrée, sous la cloche sulfurique. Il se dissocie facilement.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^3Cl^2KO^4 + 2H^2O^2$, est en petits cristaux grenus, très solubles dans l'eau froide (Istrati).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3Cl^2CaO^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et dans l'alcool (I.).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Cl^2BaO^4 + 3Aq$, est en aiguilles brillantes, solubles

dans l'alcool. 100 parties d'eau à 14°,4 dissolvent 2,513 de sel anhydre (Beilstein). Chauffé avec de l'acide sulfurique, vers 220 degrés, il se dédouble en acide carbonique et en p-dichlorobenzine.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^3Cl^2CuO^3 + Aq$, est un précipité à peine soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool bouillant (B.).

Le *sel cuivrique*, $C^{14}H^3Cl^2PbO^4 + Aq$, est un précipité bleu, insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid ; l'alcool bouillant en prend une petite quantité et se colore en bleu (I.).

Le *sel ferreux*, $C^{14}H^3Cl^2FeO^4$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, qui ne tarde pas à se colorer en jaune rougeâtre.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^3Cl^2AgO^4$, est sous forme d'un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'eau.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^4Cl^2O^4)$, est un liquide bouillant à 271 degrés, ayant pour densité 1,3278 à zéro (B.).

5° *Acide (v-)m-dichlorobenzoïque.*

$[CO^2H : Cl : Cl = 1 : 2 : 6 (?)]$.

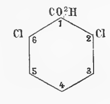


Fig. 14.

Suivant Schultz, lorsqu'on chauffe avec de l'eau, vers 200 degrés, le trichlorure de dichlorobenzine, il se forme un acide dichloré isomère des acides m-p- et (a-)om-dichlorés. En saturant par la baryte, on obtient d'abord le sel de l'acide o-dichloré, puis on sépare les deux autres sels par cristallisation fractionnée dans l'alcool.

L'acide libre cristallise en petites aiguilles fusibles à 126 degrés, volatiles sans décomposition dans la vapeur d'eau.

Le *sel d'ammonium* a pour formule $C^{14}H^3Cl^2(AzH^4) + Aq$.

Le *sel de potassium* cristallise avec cinq équivalents d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Cl^2BaO^4 + 3Aq$, cristallise en fines aiguilles. 100 parties d'alcool absolu, à la température de 4 degrés, dissolvent 4,7 parties de sel anhydre.

Le *sel de zinc*, $C^{14}H^3Cl^2ZnO^4 + Aq$, est en cristaux opaques, dont la solution froide précipite à l'ébullition, le précipité se dissolvant par le refroidissement. Il est à noter que le sel de zinc de l'acide (a-)om-dichloré se comporte de la même manière, mais non celui de l'acide mp-dichloré.

Le *chlorure*, $C^{14}H^3Cl^3O^2$, est un liquide bouillant à 244 degrés (Schultz).

6° *Acide mm-dichlorobenzoïque.*

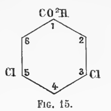


Fig. 15.

Pour le préparer, Lellmann et Klotz prennent pour point de départ le toluène m-dichloré symétrique (1 : 3 : 5), qu'on transforme successivement en m-dichloro-p-toluide et en m-dichloro-p-toluidine ; cette dernière est ensuite traitée par le nitrite d'éthyle et l'acide sulfurique concentré, et le dichlorotoluène qui en résulte est oxydé à 170 degrés par l'acide azotique.

L'acide mm-dichlorobenzoïque se dépose dans l'alcool en cristaux fusibles à 182 degrés. Il ne donne pas de benzine bichlorée à 220 degrés par l'acide sulfurique.

III. — Acides trichlorobenzoiques.

Équiv... $C^{14}H^3Cl^3O^4$.
Atom... $C^7H^3Cl^3O^2$.

1° *Acide α-trichlorobenzoïque.*

($CO^2H : Cl^3 = 1.2.4.5$).

Syn. — *Acide trichlorodracylique.*

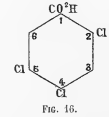


Fig. 16.

Il a été préparé par Jannasch, dès 1867, en soumettant à l'oxydation le trichlorotoluène de Limpricht, fusible à 75 degrés (s-trichlorotoluol), au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; il se produit en même temps une réaction secondaire accompagnée d'un dégagement de chlore. La réaction terminée, on étend d'eau, on distille pour entraîner le carbure trichloré qui n'a pas été altéré ; puis on transforme le résidu en un sel sodique qui, traité par un acide, met en liberté le dérivé trichloré.

Le même corps a été obtenu par Beilstein et Kuhlberg en faisant bouillir pen-

dant longtemps de l'acide benzoïque avec une solution de chlorure de chaux, ou encore en chauffant à 260 degrés avec de l'eau le trichlorure trichlorobenzoïque, $C^{14}H^2Cl^6$, en atomes :

$$C^7H^2Cl^6 = C^6H^2Cl^3.CCl^3.$$

Il cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles nacrées, fusibles à 160 degrés (J.), à 163 degrés (B. et K.); il se sublime en fines et longues aiguilles, à peine solubles dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool.

Le *sel d'ammonium* a pour formule $C^{14}H^3Cl^3(AzH^4)O^4$. Celui de *calcium* cristallise avec une molécule d'eau, et celui de *strontium* avec deux molécules (B. et K.).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^2Cl^3BaO^4 + 7Aq$, cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude. Il perd une partie de son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique et devient anhydre à 100 degrés (J.).

Le *sel d'argent* est un précipité volumineux.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^3Cl^3O^4)$, cristallise, en longues aiguilles, à 65 degrés (B. et K.).

2° *Acide β-trichlorobenzoïque.*

($CO^2H : Cl^3 = 1.2.3.4$).

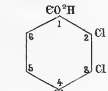


Fig. 17.

Il a été préparé par Seeling en oxydant par le permanganate de potassium le β-trichlorobenzaldéhyde.

Il cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau, fusibles à 129 degrés.

3° *Acide v-trichlorobenzoïque.*

($CO^2H : Cl^3 = 1.3.4.5$).

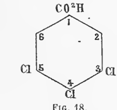


Fig. 18.

Il a été obtenu en 1871, par Salkowski, en attaquant par l'acide chlorhydrique,

vers 200 degrés, l'acide chrysanisique de Cahours ou acide dinitro-p-amidobenzoïque :

$$3\,C^{14}H^3(AzH^2)(AzO^4)^2O^4 + 11\,HCl = 2\,Az^2 + 5\,AzH^4Cl + 7\,C^2O^4 + 2\,C^{14}H^3Cl^3O^4.$$

Il se forme encore, suivant Claus et Bücher, au moyen d'une lessive de soude et du trichlorure $C^{14}H^2Cl^6$, provenant de la chloruration du trichlorotoluène $C^{14}H^5Cl^3$, en atomes :

$$C^7H^7Cl^3 = C^6H^5.CCl^3.$$

Suivant Salkowski, il cristallise en aiguilles fusibles à 203 degrés, sublimables en longues aiguilles, peu volatiles dans la vapeur d'eau. Il est à peine soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^2Cl^3CaO^4 + 3\,H^2O^2$, est en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de barym*, $C^{14}H^2Cl^3BaO^4 + 2\,H^2O^2$, cristallise en petits prismes.

Le *sel d'argent* est anhydre.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^3Cl^3O^4)$, est en fines aiguilles, fusibles à 86 degrés (S.).

Le *chlorure*, $C^{14}H^2Cl^4O^2$, est soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine. Il cristallise dans ces véhicules en aiguilles fusibles à 36 degrés (S.).

IV. — Acides tétrachlorobenzoïques.

Équiv... $C^{14}H^2Cl^4O^4$.
Atom... $C^7H^2Cl^4O^2$.

1° *Acide α*.

$(CO^2H : Cl^4 = 1.2.3.4.6)$.

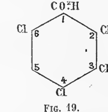


Fig. 19.

Obtenu par Beilstein et Kuhlberg en chauffant avec de l'eau, vers 180 degrés, le trichlorure tétrachloré $C^{14}HCl^7$, en atomes :

$$C^7HCl^7 = C^6HCl^4.CCl^3.$$

Corps fusible à 187 degrés, dont le *sel de barym* cristallise en fines aiguilles.

2° *Acide* β.

($CO^2H : Cl^4 = 1.2.3.4.5$).

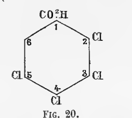


Fig. 20.

Obtenu par Beilstein en chauffant, vers 230 degrés, 1 partie d'acide (a-)o-dichlorobenzoïque avec 5 parties de perchlorure d'antimoine. On arrive au même corps, suivant Claus et Bücher, en attaquant à 180-200 degrés l'acide (v-)om ou pm-dichlorobenzoïque par l'acide chlorhydrique et le peroxyde de manganèse.

Il fond à 165 degrés (Cl. et B.). Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{14}HBaCl^4O^4 + 2\,H^2O^2$, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles.

Un acide tétrachlorobenzoïque a été obtenu par Tust en chauffant pendant trois à quatre heures en tubes scellés, vers 360 degrés, l'acide tétrachlorophtalique dissous dans deux ou trois fois son poids d'acide acétique glacial. On chauffe au bain-marie le produit obtenu et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante :

$$C^{16}H^2Cl^4O^8 = C^2O^4 + C^{14}H^2Cl^4O^4.$$

Il cristallise, en longues aiguilles, à 186 degrés.

Ayant comparé le sel de baryum avec celui de l'acide de Claus et Bücher, Tust conclut à l'identité des deux acides.

V. — Acide benzoique perchloré.

Équiv... $C^{14}HCl^5O^4$.
Atom... $C^7HCl^5O^2 = C^6Cl^5.CO^2H$.

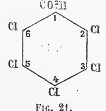


Fig. 21.

Obtenu par Claus et Bücher, en chauffant vers 200 degrés l'acide (v-)om ou mp-dichlorobenzoïque avec de l'acide chlorhydrique fumant et du peroxyde de manganèse.

Il fond à 199-200 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{14}BaCl^5O^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles.

Dérivés bromés.

1. — Acides monobromobenzoiques.

Équiv... $C^{14}H^5BrO^4$.
Atom... $C^7H^5BrO^2 = C^6H^4Br.CO^2H$.

1° *Acide o-bromobenzoïque.*

Il prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on fait bouillir l'o-bromotoluène avec de l'acide azotique étendu (1 partie d'acide pour 3 ou 4 parties d'eau) (Zincke);

2° Au moyen de l'acide o-nitrobenzoïque, qu'on transforme en acide amidobenzoïque, puis en diazoamidobenzoïque, dernier corps qu'il suffit de faire bouillir avec de l'acide bromhydrique concentré (Richter) ;

3° En oxydant par l'acide chromique, en solution acétique, l'o-bromodiphényle, $C^{24}H^9Br$ (Schultz, Schmitt et Strasser) ;

4° Lorsqu'on fait réagir, vers 200 degrés, le cyanure de potassium sur la métanitrobromobenzine (Richter);

Pour le préparer, Zincke fait bouillir l'o-bromotoluène, pendant deux jours, dans un appareil à reflux, avec de l'acide azotique ordinaire étendu de 4 parties d'eau. On chasse par distillation dans la vapeur d'eau la partie non oxydée, et on la soumet à une nouvelle oxydation. La solution, qui est très acide, laisse déposer par le refroidissement un peu d'acide p-bromobenzoïque, provenant du p-bromotoluène ordinairement contenu dans le dérivé ortho. Le liquide est filtré, neutralisé par l'ammoniaque ou le carbonate de sodium, puis concentré au quart de son volume et traité par l'acide chlorhydrique. Le précipité brut est purifié en passant par le sel de baryum, qu'on purifie par deux ou trois cristallisations dans l'alcool houillant à 80 degrés.

Rhalis fait simplement bouillir pendant plusieurs heures l'o-bromotoluène avec le double de son poids de permanganate de potassium, en solution aqueuse; la solution filtrée, sursaturée par l'acide chlorhydrique, abandonne l'acide bromé, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, puis en passant par le sel de baryum.

L'acide o-bromobenzoïque cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 148 degrés (Zincke), à 150 degrés (Rhalis), sublimables également en aiguilles qui présentent le même point de fusion. Il est peu soluble dans l'eau, mais plus pourtant que ses deux isomères, l'eau bouillante le dissout aisément; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il ne distille que très lentement avec les vapeurs aqueuses.

Fondu avec la potasse caustique, il fournit un acide qui ne paraît être ni

l'acide salicylique, ni l'acide p-oxybenzoïque (Z.). Traité par l'acide nitrique, il se convertit en acide m-nitro-o-benzoïque, exempt d'isomères (R.). Ses sels ont été étudiés par Rhalis.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^4BrKO^4 + 2H^2O^2$, cristallise dans l'alcool faible en grandes tables clinorhombiques, transparentes, fusibles à 245 degrés. Il ne s'effleurit pas à l'air et perd son eau de cristallisation à 180 degrés.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^4BrNaO^4$, cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, anhydres.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^4BrCaO^4$, cristallise mal dans l'eau, qui le dissout abondamment; dans l'alcool, il se dépose en belles aiguilles concentriques, efflorescentes, retenant deux molécules d'alcool. L'acide carbonique lui enlève, en soluté alcoolique, la moitié de la baryte qu'il renferme.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4BrCaO^4 + 3Aq$, est soluble dans l'eau et l'alcool, moins toutefois que le précédent.

Le *sel de zinc*, $C^4H^4BrZnO^4$, est sous forme d'une masse amorphe.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^4BrPbO^4$, est un précipité floconneux, qui cristallise dans l'alcool en retenant une molécule de ce dernier. Il fond à 176-180 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^4BrCuO^4 + Aq$, forme des lamelles vertes peu solubles, fondant à 257 degrés, mais en se décomposant. L'alcool bouillant le transforme en un sel basique ayant pour formule :

$$C^{14}H^4BrCuO^4 + CuHO^2.$$

Ce sous-sel est bleuâtre, insoluble dans l'eau ; il se décompose vers 180 degrés.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{14}H^5BrO^4)$, est un liquide qui fond à 246-247 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^5BrO^4)$, distille à 254-255 degrés.

2° *Acide m-bromobenzoïque.*

Il a été obtenu dans les circonstances suivantes :

1° En décomposant le benzoate d'argent par le brome, à la température ordinaire (Péligot);

2° Lorsqu'on chauffe l'acide benzoïque ou le benzamide à 100 degrés avec de l'eau bromée (Reinecke, Friedburg) :

$$C^{14}H^7AzO^2 + Br^2 + H^2O^2 = AzH^4Br + C^{14}H^5BrO^4.$$

Avec l'acide, il faut chauffer pendant plusieurs jours à 100 degrés, et faire cristalliser le produit bromé dans l'alcool étendu, jusqu'à ce que le point de fusion se fixe à 153 degrés (R.);

3° Lorsqu'on attaque par l'eau bromée l'acide diazoamidobenzoïque, ou mieux lorsqu'on remplace l'amidogène de l'acide amidobenzoïque par du brome (Griess);

4° En chauffant à 200 degrés la p-bromonitrobenzine avec une solution alcoolique de bromure de potassium (Richter);

5° Dans l'oxydation du m-bromotoluène (Wroblewski);

6° Lorsqu'on fait réagir sur la benzine dibromée liquide de Meyer et Stüber l'éther chloroxycarbonique et l'amalgame de sodium à 1 pour 100 :

$$C^{12}H^4Br^2 + C^4H^4(C^2HClO^4) + Na^2 = NaCl + NaBr + C^4H^4(C^{14}H^5BrO^4).$$

Il ne faut pas opérer en présence d'un excès d'éther, qui tend à donner naissance à de l'acide isophtalique. Comme ce dernier se forme en effet, on effectue aisément la séparation des deux acides en passant par les sels de baryum, l'isophtalate étant facilement soluble dans l'eau, alors que le bromobenzoate y est à peine soluble (Wurster).

Pour préparer l'acide m-bromobenzoïque, on chauffe pendant quelques jours, à une température de 130-150 degrés, un mélange formé d'une molécule d'acide benzoïque, deux molécules de brome, en présence de l'eau; on distille jusqu'à ce que le thermomètre ait atteint 280 degrés, afin d'enlever l'acide benzoïque libre, une petite quantité seulement d'acide bromé étant également entraînée; il ne reste plus qu'à purifier le résidu par cristallisation dans l'alcool (Hübner). Augerstein sépare simplement l'acide benzoïque par une ébullition prolongée avec de l'eau.

L'acide m-bromobenzoïque cristallise en aiguilles fusibles à 152 degrés (Augerstein), 153 degrés (Hübner), 155 degrés (Friedburg). Il est peu volatil dans la vapeur d'eau et distille sans altération au-dessus de 280 degrés; il est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans l'eau froide.

Par fusion avec la potasse caustique, il y a formation d'acide m-oxybenzoïque (Richter); il se forme en même temps un peu d'acide salicylique (F.). Lorsqu'on fond son sel de potassium avec du formiate de sodium, il y a formation d'acide isophtalique, sans production d'acides phtalique et téréphtalique. A cet effet, on fond les deux sels à poids égaux, en ayant soin d'opérer par petites quantités à la fois; le produit fondu est repris par l'eau, acidulé par l'acide chlorhydrique et agité avec de l'éther; celui-ci abandonne à l'évaporation de l'acide isophtalique, qu'on purifie par ébullition dans l'eau pour enlever l'acide benzoïque libre, puis en passant par le sel de baryum (Ador et Meyer).

Suivant Schützenberger et Sengenwald, lorsqu'on soumet à la distillation un mélange équimoléculaire de bromobenzoate de sodium et de chlorure d'iode, il se fait de la benzine monoiodée et un liquide huileux, bouillant vers 300 degrés, que la potasse alcoolique dédouble en bromobenzoate et phénol potassé, probablement du bromobenzoate de phényle, $C^{12}H^4(C^{14}H^5BrO^4)$.

Le *m-bromobenzoate de calcium*, $C^{14}H^4CaBrO^4 + 3\,Aq$, cristallise dans l'eau en aiguilles mamelonnées; il est soluble dans l'alcool (Reinecke).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^4BaBrO^4 + 2\,H^2O^2$, est en aiguilles aplaties, peu solubles (R.).

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{14}H^5BrO^4)$, est un corps solide, qui cristallise dans l'alcool en belles tables, dures, transparentes, fusibles à 31-32 degrés (Ador et Meyer).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^5BrO^4)$, qu'on prépare en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique bouillante d'acide bromé, est au contraire liquide à la température ordinaire ; ce liquide, qui est très réfringent, bout à 259 degrés (Engler).

L'*éther phénylique*, $C^{12}H^4(C^{14}H^5BrO^4)$, cristallise en aiguilles rhombiques, fusibles à 65 degrés (Mügge).

3° *Acide p-bromobenzoïque.*

Syn. — *Acide p-bromodracylique.*

Il se forme :

1° Dans l'oxydation du p-bromotoluène (Hübner) ;

2° En oxydant la p-brométhylbenzine (Fittig et König);

3° Lorsqu'on chauffe vers 200 degrés, avec de la poudre de cuivre, l'isosulfocyanate bromophénylique, $C^{12}H^3Br(C^2AzHS^2)$; le liquide non sulfuré qu'on obtient dans cette réaction est un nitrile bromobenzoïque, $C^{14}H^4BrAz$, qui se transforme en acide p-bromobenzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 180 degrés (Weith et Landolt) :

$$C^{14}H^4BrAz + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{14}H^5BrO^4.$$

Pour le préparer, Jackson et Rolfe font bouillir pendant douze heures 150 grammes de p-bromotoluène avec 400 grammes de bichromate de potassium et 550 grammes d'acide sulfurique étendu de 2 parties d'eau.

Il cristallise dans l'eau en lamelles, et dans l'éther en petites aiguilles fusibles à 251 degrés. Il est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de calcium* cristallise en fines aiguilles, qui paraissent retenir un équivalent d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^4BrBaO^4$, desséché sous la cloche sulfurique, est sous forme de petites lamelles très solubles dans l'eau.

L'*anhydride bromobenzoïque*, $C^{14}H^3BrO^2(C^{14}H^5BrO^4)$, en atomes :

$$C^{14}H^8Br^2O^3 = (C^7H^4BrO)^2O,$$

se prépare en chauffant vers 200 degrés, pendant une heure environ, 3 parties de p-bromobenzoate de sodium avec 2 parties de chlorure p-bromobenzoïque.

Il cristallise dans le chloroforme en fines tablettes rectangulaires, fusibles à 212-213 degrés, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (J. et R.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^5BrO^4)$, est un liquide bouillant à 236 degrés, sous la pression de $0^m,713$ (Elbs).

L'*éther phénylique*, $C^{12}H^4(C^{14}H^5BrO^4)$, cristallise en une masse fusible à

117 degrés (J. et R.), peu soluble dans la ligroïne, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme.

L'*éther pyrogallique*, $C^{12}(C^{14}H^5BrO^4)^3$, est en tablettes microscopiques, fusibles à 140 degrés, insolubles dans la ligroïne, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et le chloroforme (J. et R.).

II. — Acides dibromobenzoïques.

Équiv... $C^{14}H^4Br^2O^4$.
Atom... $C^7H^4Br^2O^2 = C^6H^3Br^2.C^6H^3Br^2.CO^2H$.

1° *Acide mp-dibromobenzoïque* (ou [a-]o).

($CO^2H : Br^2 = 1.3.4$).

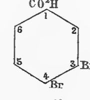


Fig. 22.

Il a été obtenu :

1° Par Hübner, en nitrant par l'acide azotique fumant l'acide p-bromobenzoïque, ce qui fournit un acide m-nitré qu'on transforme en acide dibromé par la méthode de Griess (acide p-bromo-m-bromobenzoïque de Hübner); ou encore, en oxydant au moyen de l'acide chromique, une solution acétique de (a-)o-dibromotoluène (Burghardt);

2° Par Halberstaldt, en bromant l'acide p-nitrobenzoïque à une température de 270-290 degrés; ou encore l'acide (a-)o-dinitrobenzoïque.

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles, et dans l'alcool en tables fusibles à 229-230 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Pour l'obtenir en cristaux bien définis, il faut le faire cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther.

Le *sel de potassium* est sous forme d'une masse cristalline très soluble.

Le *sel de baryum* cristallise en longues aiguilles, ayant pour formule $C^{14}H^3BaBr^2O^4 + 2H^2O^2$, perdant leur eau de cristallisation à 140 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud.

Le *sel de strontium*, qui cristallise également avec deux molécules d'eau, est beaucoup plus soluble.

Le *sel basique de cuivre*, $C^{14}H^3BaBr^2O^4 + CuHO^2$, est un précipité vert, insoluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^3AgBr^2O^4$, est un précipité blanc, légèrement soluble dans l'eau bouillante (Hübner).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^4Br^2O^4)$, cristallise dans le chloroforme en aiguilles fusibles à 38-38°,5 (Hübner).

2° *Acide (v-)om-dibromobenzoïque.*

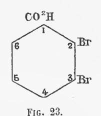


FIG. 23.

Il a été préparé par Hübner en partant du dérivé bromonitré correspondant, qu'on transforme successivement en acide amidé, puis en dérivé diazoïque ; en un mot, on échange les éléments de l'amidogène contre du brome dans l'acide (v-)m-bromo-o-amidobenzoïque, au moyen de l'acide bromhydrique.

Il est soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles soyeuses, fusibles à 147 degrés. Chauffé vers 230 degrés avec de l'acide sulfurique, il se dédouble en acide carbonique et en o-dibromobenzine.

Le *sel de potassium* est une masse cristalline, mal définie, très soluble dans l'eau.

Le *sel de barym*, $C^{14}H^3BaBr^2O^4 + 9Aq$, est en aiguilles mamelonnées, solubles dans l'eau. 100 parties d'eau retiennent 4,2225 de sel anhydre à la température de 16 degrés.

Le *sel de strontium*, $C^{14}H^3StBr^2O^4 + 2H^2O^2$, cristallise en longues aiguilles, solubles dans l'eau.

Le *sel basique de cuivre*, $C^{14}H^3CuBr^2O^4 + CuHO^2$, est un précipité vert sale, qu'on obtient en décomposant le sel barytique par l'acétate de cuivre.

En nitrant l'acide o-bromobenzoïque et en remplaçant le groupe nitré par du brome, Smith a obtenu un acide fusible à 156 degrés, donnant un sel de baryte anhydre et cristallisé.

Neville et Winther ont obtenu un acide dibromobenzoïque, fusible à 146-147 degrés, dans l'oxydation du (v-)o-dibromotoluène avec de l'acide azotique, à une température de 130 degrés.

En chauffant la p-dibromonitrobenzine avec du cyanure de potassium, Richter a obtenu un acide dibromé, cristallisable en aiguilles plates, fusibles à 151-152 degrés ; le même acide se forme, suivant Neville et Winther, en faisant bouillir pendant plusieurs jours le p-dibromotoluène avec de l'acide azotique étendu. Il reste encore de l'incertitude sur l'isomérie ou l'identité de ces acides, malgré les recherches récentes de Lawrie, de Claus et Lade.

3° *Acide op-dibromobenzoïque.*

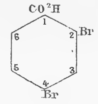


Fig. 24.

Obtenu par Neville et Winther dans l'oxydation du (a-)-m-dibromotoluène par l'acide azotique.

Il cristallise en aiguilles ou en tablettes, fondant à 166-170 degrés.

4° *Acide (s-)m-dibromobenzoïque.*

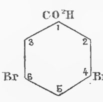


Fig. 25.

On le prépare, suivant Angerstein, lorsqu'on chauffe en tubes scellés, vers 200 degrés, un mélange formé de 5 parties d'acide benzoïque et 13 parties de brome, en présence de l'eau; on passe par le sel de baryum, afin de séparer par cristallisation fractionnée un peu de dérivé tribromé, qui prend naissance et dont le sel barytique se dépose en premier lieu.

L'acide dibromobenzoïque ainsi préparé cristallise en petites aiguilles sublimables, fusibles à 223-227 degrés; il se dissout dans l'éther et dans l'alcool, qui l'abandonnent sous forme d'aiguilles groupées en faisceaux; il est peu soluble dans l'eau froide, non volatil avec la vapeur d'eau.

Le *sel de sodium*, qui cristallise mal, est assez soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3BaBr^2O^4 + H^2O^2$, est en courtes aiguilles, transparentes, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium* cristallise en lamelles brillantes.

Le *sel d'argent* est sous forme d'un précipité blanc.

Il faut rapprocher de l'acide précédent (ou de l'acide m-p-dibromé?) les dérivés suivants :

1° Le dérivé dibromé obtenu par Beilstein et Geitner en dirigeant un courant de gaz nitreux dans une dissolution alcoolique bouillante d'acide dibromoamidodracylique (acide p-amidobenzoïque dibromé). Il fond à 209 degrés et se

sublime en aiguilles d'un blanc éclatant; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. L'amalgame de sodium le ramène à l'état d'acide benzoïque.

Le *sel de sodium* cristallise avec une molécule d'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3CaBa^2O^4 + 3H^2O^2$, est peu soluble dans l'eau.

Les *sels de baryum* et *de cadmium* cristallisent avec deux molécules d'eau; ils sont peu solubles, et le dernier peut être obtenu en longues aiguilles (B. et G.);

2° L'acide que Richter a obtenu synthétiquement en chauffant à 250 degrés le cyanure de potassium avec l'α-nitro-m-dibromobenzol, fusible à 61 degrés;

3° L'acide de Neville et Winther, résultant de l'oxydation du (s-)m-dibromotoluène;

4° L'acide de Hübner, dérivant de l'acide m-bromo-métamidobenzoïque, provenant lui-même par réduction de l'acide m-bromo-m-nitrobenzoïque. On décompose par l'acide bromhydrique le dérivé diazoïque de cet acide bromamidé.

Cet acide dimétabromobenzoïque fond à 213-214 degrés. Il est soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial, peu soluble dans la benzine et dans l'eau bouillante.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3BaBr^2O^4 + 2H^2O^2$, cristallise dans l'eau en aiguilles peu solubles à froid.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3CaBr^2O^4 + 5Aq$, est également sous forme d'aiguilles peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de cadmium*, $C^{14}H^3CdBr^2O^4 + 2H^2O^2$, se dépose sous forme de longues aiguilles peu solubles dans l'eau.

5° *Acide p-dibromobenzoïque.*

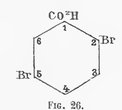


Fig. 26.

L'acide m-bromobenzoïque, fusible à 155 degrés, fournit par nitration deux dérivés nitrés α et β, qu'on sépare comme les acides chloronitrobenzoïques. On convertit l'acide β en acide dibromobenzoïque (o-m), en décomposant par l'acide bromhydrique le dérivé diazoïque correspondant. Pour opérer ces transformations, on ajoute à l'acide bromoamidobenzoïque 2 parties d'une dissolution concentrée d'acide bromhydrique, puis 50 volumes d'acide acétique glacial et 10 volumes d'alcool; on fait bouillir, on laisse refroidir et on fait passer un courant de gaz nitreux; on précipite par 4 à 5 volumes d'eau. Le précipité, purifié par cristallisation dans l'eau, est dissous dans la soude et précipité de nouveau par l'acide chlorhydrique. On traite à chaud l'acide libre par une

dissolution acide de chlorure de zinc; on achève la purification en passant par le sel de baryum, qu'on fait cristalliser dans l'alcool étendu.

L'acide p-dibromobenzoïque, acide β-o-m-dibromé de Hübner, cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 153 degrés; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Traité par l'acide sulfurique étendu du tiers de son volume d'eau, il fournit de la p-dibromobenzine.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^3KBr^2O^4 + Aq$, se dépose dans l'alcool en aiguilles soyeuses.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3BaBr^2O^4 + 3Aq$, est en prismes soyeux, solubles dans l'alcool.

Le *sel de strontium*, $C^{14}H^3StBr^2O^4 + 2H^2O^2$, cristallise en petites aiguilles incolores.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3CaBr^2O^4 + 3Aq$, est constitué par un amas de petites aiguilles.

Le *sel de zinc*, $C^{14}H^3ZnBr^2O^4$, beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud, se sépare à l'ébullition sous forme d'aiguilles anhydres (Hübner).

III. — Acides tribromobenzoiques.

Équiv... $C^{14}H^3Br^3O^4$.
Atom... $C^7H^3Br^3O^2 = C^6H^2Br^3.CO^2H$.

Acide tribromobenzoïque symétrique.

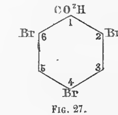


Fig. 27.

Il a été préparé par Vollbrech en traitant par le nitrite d'éthyle l'acide m-amidobenzoïque tribromé.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 186°,5, fort peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^2Br^3BaO^4 + 5Aq$, cristallise en lamelles, avec cinq équivalents d'eau (1).

On a décrit trois autres isomères tribromés, différant surtout du précédent par leurs points de fusion :

1° L'*acide dérivé de l'acide m-bromobenzoïque*. — Il a été obtenu par

(1) Vollbrech, *Ber. der deuts. chem. Gesells.*, X, 1708.

Reinecke en faisant réagir le brome avec l'eau sur l'acide m-bromobenzoïque, à une température de 140-160 degrés. La transformation complète est difficile. On opère cependant la séparation assez facilement en versant le mélange acide dans une solution bouillante d'acétate de sodium ; par le refroidissement, une partie de l'acide se sépare, l'acide non attaqué restant en solution ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en faisceaux d'aiguilles soyeuses, à peine solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 234-235 degrés ; ses meilleurs dissolvants sont l'alcool et la benzine bouillante.

Les sels cristallisent en aiguilles peu solubles.

Les *tribromobenzoates d'ammoniaque*, *de potassium* et *de sodium* sont peu solubles, surtout dans un excès d'alcali.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^2Br^3CaO^4 + 5Aq$, est sous forme de longues aiguilles déliées, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool étendu, perdant aisément à chaud leur eau de cristallisation.

Cet acide tribromé est remarquable par sa grande stabilité ; il cristallise sans altération dans l'acide azotique bouillant et peut être fondu sans altération avec la potasse caustique ; il n'est pas attaqué par les vapeurs de brome, et le sel d'argent régénère simplement l'acide libre en présence du brome. Toutefois, par une action prolongée du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, tout le brome est remplacé par du chlore et il y a formation d'un acide trichlorobenzoïque, dont le sel de calcium cristallise en fines aiguilles retenant deux molécules d'eau de cristallisation.

2° L'*acide dérivé de l'acide β-amido-m-bromobenzoïque*. — Obtenu par Lawrie en échangeant l'amidogène contre du brome, d'après les méthodes ordinaires (1).

Il cristallise en aiguilles fusibles à 178 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^2Br^3BaO^4 + 3Aq$, cristallise en lamelles.

3° L'*acide dérivé de l'acide (a-)o-dibromobenzoïque*, fusible à 229 degrés. On nitre cet acide et on échange le groupe nitré contre du brome. Il cristallise en aiguilles fusibles à 195 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, qui est très soluble, a pour formule $C^{14}H^2Br^3BaO^4 + 5Aq$ (2).

(1) Lawrie, *Ber. der deuts. chem. Gesells.*, X, 1605.
(2) Smith, *ibid.*, X, 1706.

IV. — Acide pentabromé.

Équiv... $C^{14}HBr^5O^4$.
Atom... $C^7HBr^5O^2 = C^6Br^5.CO^2H$.

CO^2H (1); Br (2); Br (3); Br (4); Br (5); Br (6)

Fig. 28.

Ce dérivé perbromé ne prend que difficilement naissance avec l'acide tribromé sous l'influence du brome, même à une température de 200 degrés. Cependant, après une action prolongée à cette température, la substitution s'effectue; mais il y a toujours formation d'une certaine quantité d'acide carbonique.

L'acide perbromobenzoïque ressemble beaucoup à l'acide benzoïque sublimé; il cristallise dans l'alcool étendu en lamelles minces ou en longues aiguilles, fort peu solubles dans l'eau bouillante. La benzine bouillante l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles, dures, ordinairement légèrement colorées. Chose curieuse, son point de fusion est le même que celui de l'acide tribromé, 234-235 degrés.

Chauffé en vase clos, à 140-150 degrés, avec une solution concentrée d'acétate de sodium, il y a formation d'un acide cristallisable en aiguilles, colorant en bleu les persels de fer, peut-être l'acide tétrabromosalicylique. A une température plus élevée, il se dégage de l'acide carbonique et la molécule est profondément décomposée.

Les perbromobenzoates sont peu solubles.

Les *sels d'ammonium, de potassium* et *de sodium* cristallisent en lamelles brillantes.

Le *sel de calcium*, $C^{14}Br^5CaO^4 + 3H^2O^2$, cristallise dans l'alcool étendu en lamelles très brillantes (Reinecke).

V. — Acides chlorobromobenzoiques.

Équiv... $C^{14}H^4ClBrO^4$.
Atom... $C^7H^4ClBrO^2 = C^6H^3ClBr.CO^2H$.

Les trois acides chlorobenzoïques ne sont pas attaqués par le brome avec une égale facilité: tandis que l'acide orthochlorobenzoïque résiste au brome, en solution alcoolique ou éthérée, l'acide *méta* est facilement bromé.

Par contre, les sels d'argent entrent aisément en réaction.

1° *Acide o-chlorobromobenzoïque.*

SYN. — *Acide chlorosalylique bromé.*

Il cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante en fines aiguilles brillantes. Il fond à 151 degrés et commence déjà à se sublimer vers 130 degrés en fines aiguilles. Il est beaucoup plus soluble que l'acide o-benzoïque, car il n'exige à 21 degrés que 380 parties d'eau pour se dissoudre.

Ses sels sont remarquables par leur solubilité.

Le *sel potassique*, $C^{14}H^{3}BrClKO^{4} + H^{2}O^{2}$, est une masse cristalline, hygroscopique, grimpante.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{3}BrClCaO^{4} + H^{2}O^{2}$, est en prismes microscopiques, groupés en faisceaux; il perd son eau de cristallisation à 140 degrés.

Le sel de baryum cristallise par le refroidissement en agrégations sphériques, formées d'aiguilles incolores, retenant trois équivalents d'eau de cristallisation (Pfeiffer).

2° *Acide m-chlorobromobenzoïque.*

Il cristallise d'une solution aqueuse bouillante en aiguilles feutrées, exigeant à 21 degrés 1080 parties d'eau pour se dissoudre. Il ne fond pas sous l'eau bouillante, commence à se volatiliser vers 120 degrés et se sublime à 160 degrés en aiguilles non brillantes, microscopiques.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{3}BrClBaO^{4} + H^{2}O^{2}$, cristallise en mamelons sphériques, facilement solubles dans l'eau (Pfeiffer).

Claus a constaté qu'on obtient facilement les acides organiques au moyen de la potasse et des acides benzoïques bisubstitués, mais il a fait la remarque que la température a une grande influence sur les résultats obtenus. Ainsi, lorsqu'on évapore de l'acide o-chlorobromobenzoïque avec une lessive concentrée de potasse, la masse fondue à une température peu élevée ne contient pas d'acide salicylique, ce qui a lieu pour peu qu'on dépasse cette température.

Dérivés iodés.

ACIDES MONO-IODOBENZOIQUES.

Équiv... $C^{14}H^{5}IO^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{5}IO^{2}$.

1° *Acide o-iodobenzoïque.*

Il a été obtenu :

1° Par Griess, en échangeant contre de l'iode le groupe amidogène de l'acide o-amidobenzoïque ;

2° Par Richter, en attaquant vers 200 degrés la benzine m-iodonitrée par une solution alcoolique de potasse;

3° Par Kékulé, en oxydant l'o-iodotoluène avec l'acide azotique étendu. Il cristallise en longues aiguilles incolores, sublimables, fusibles à 156-157 degrés (Kékulé). Il est très peu soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en acide salicylique:

$$C^{14}H^5IO^4 + KHO^2 = KI + C^{14}H^6O^6.$$

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^4IBaO^4 + 3H^2O^2$, cristallise en grosses aiguilles, très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4ICaO^4 + H^2O^2$, est également cristallin (Richter).

2° *Acide m-iodobenzoïque.*

Il se forme:

1° Lorsqu'on échange contre de l'iode l'amidogène de l'acide m-amidobenzoïque (Griess);

2° En attaquant par l'iode, à 150-180 degrés, le benzoate d'argent (Birbaum);

3° En chauffant avec de l'acide sulfurique étendu 1 partie d'acide benzoïque avec 2 parties d'iodate de potassium (Peltzer).

Pour le préparer, on dissout l'acide m-amidobenzoïque dans de l'acide sulfurique étendu, on ajoute une solution concentrée d'iodure de potassium et on fait passer à l'ébullition un courant d'acide azoteux (Grothe). L'acide se sépare avec un peu d'iode libre, qu'on élimine dans un courant de vapeur d'eau.

Cristallise en aiguilles fusibles à 186-187 degrés (C. et H.), 185-186 degrés (G.), fort peu solubles dans l'eau.

Chauffé à 180 degrés avec de l'alcool iodé, il régénère l'acide benzoïque; avec l'ammoniaque, vers 165-170 degrés, il reproduit l'acide amidobenzoïque. Tandis que l'iodure d'éthyle, le cyanure d'argent n'ont pas d'action sur lui, l'acide nitrique le transforme aisément à chaud en acide iodobenzoïque nitré, fusible à 220 degrés (C. et H.).

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^4INaO^4 + H^2O^2$, cristallise en tablettes quadrangulaires.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^4IBaO^4 + 2H^2O^2$, est en fines aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4ICaO^4 + H^2O^2$, se dépose dans des dissolutions étendues sous forme de mamelons durs; dans des solutions concentrées, en écailles brillantes.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^4IMgO^4 + 2H^2O^2$, est en petits mamelons ronds, solubles dans l'eau (C. et H.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^5IO^4)$, se prépare en faisant passer un courant

de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide iodobenzoïque. C'est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, que l'ammoniaque transforme en iodobenzamide (C. et H.).

3° *Acide p-iodobenzoïque.*

Il a été obtenu en 1861 par Körner en oxydant le p-iodotoluène au moyen de l'acide sulfurique étendu et du dichromate de potassium. Pour le purifier, on volatilise le carbure non attaqué, on ajoute de l'eau au résidu, on filtre, on lave à l'eau, on dissout dans le carbonate de sodium et on précipite par l'acide azotique ; le produit est finalement purifié par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en écailles nacrées, fusibles à 265-266 degrés, à peine solubles dans l'eau, même à l'ébullition, facilement solubles dans l'alcool bouillant. Il commence à se sublimer vers 230 degrés, en petit feuillets incolores, très brillants. La potasse en fusion le convertit en acide p-oxybenzoïque (K.).

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^4INaO^4 + Aq$, est en aiguilles incolores, très solubles.

Le *sel de potassium* cristallise en longues tables rhombiques, anhydres, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^4IBaO^4 + Aq$, cristallise également en tables rhombiques.

Le *sel de strontium*, $C^{14}H^4IStO^4 + Aq$, forme des lamelles incolores, aisément solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4ICaO^4 + Aq$, cristallise en tables rhombiques, solubles dans l'eau.

Le *sel de zinc*, $C^{14}H^4IZnO^4 + H^2O^2$, cristallise en rhomboèdres peu solubles (Glassner).

L'*éther méthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^5IO^4)$, cristallise en longues aiguilles, fusibles à 114 degrés (Schmidt et Schultz).

Dérivés nitrés.

Lorsqu'on attaque l'acide benzoïque par l'acide azotique ou par un mélange de nitre et d'acide sulfurique, il se forme simultanément les trois dérivés nitrés prévus par la théorie ; mais ils prennent naissance en quantités inégales, le dérivé *méta* étant le plus abondant, alors que le dérivé *para* n'existe qu'en petite quantité dans le mélange. Ces isomères ne pouvant être séparés directement, il faut passer par les sels de baryum pour effectuer cette séparation (Widnmann).

Sandmeyer a fait la synthèse des acides nitrobenzoïques en prenant pour point de départ les nitranilines correspondantes. On transforme ces dernières en dérivés diazoïques au moyen du nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique, puis on décompose ces dérivés par une dissolution cuprique de cyanure de

potassium, ce qui fournit des benzonitriles nitrés, qu'on hydrate avec une lessive alcaline :

$$C^{14}H^{4}(AzO^{4})Az + 2H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}.$$

I. — Acides nitrobenzoïques.

Équiv... $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{5}(AzO^{2})O^{2} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CO^{2}H$.

1° *Acide o-nitrobenzoïque.*

Il prend naissance :

1° Dans la nitration directe de l'acide benzoïque; en même temps il y a formation d'acide *méta* et d'un peu d'acide p-nitrobenzoïque (Griess);

2° Lorsqu'on oxyde par l'acide chromique l'acide o-nitrocinnamique (Beilstein et Kulhberg ;

3° En oxydant l'o-nitrotoluène par le permanganate (Widnmann) ou mieux avec un mélange de ferricyanure de potassium et de potasse caustique (Noyes).

Pour préparer l'acide o-nitrobenzoïque, Ernst introduit peu à peu, dans de l'acide sulfurique d'une densité de 1,84, un mélange en poudre fine de 1 partie d'acide benzoïque et de 2 parties d'azotate de potassium. Il ne se produit aucun dégagement de vapeurs nitreuses dans ces conditions.

Liebermann conseille de fondre d'abord l'acide benzoïque avant de le pulvériser et d'ajouter 4 parties d'acide sulfurique au lieu de 3 parties. On chauffe jusqu'à l'apparition d'une couche huileuse à la surface, laquelle se solidifie par le refroidissement; on l'enlève et on la fait bouillir tant que l'eau distillée rougit le tournesol, afin d'enlever l'acide benzoïque non attaqué. Le résidu qui contient les trois isomères est transformé en sels barytiques qu'on sépare par cristallisations fractionnées : le m-nitrobenzoate se dépose en premier lieu sous forme d'aiguilles, puis un mélange des trois sels, et en dernier lieu, des cristaux transparents d'ortho et de parabenzoates de baryum. L'acide ortho se distingue nettement de ses isomères par sa plus grande solubilité dans l'eau, propriété qu'on peut utiliser pour le séparer de ses isomères. Ce procédé fournit environ 25 pour 100 du poids de l'acide benzoïque transformé en acide orthonitré (Widnmann).

Un autre mode de préparation consiste à prendre pour point de départ le chlorure de benzile orthonitré, qu'on fait bouillir dans un appareil à reflux avec 3 parties de permanganate de potassium et 100 parties d'eau.

Lorsqu'on emploie un o-nitrotoluène brut contenant ses deux isomères, on effectue la séparation assez facilement. En effet, l'acide p-nitrobenzoïque est presque insoluble dans l'eau et l'acide *méta* est peu soluble; l'un et l'autre fournissent des sels barytiques à peine solubles, surtout l'acide *méta*, alors que l'o-nitrobenzoate de baryum est très soluble. Par des cristallisations méthodiques, on peut donc effectuer la séparation, d'autant plus que le dérivé *méta*

n'existe toujours dans le mélange qu'en faible proportion (Nœtling). En un mot, bien que le chlorure de benzyle se comporte vis-à-vis de l'acide nitrique comme le toluène, fournissant les dérivés *ortho* et *para*, plus un peu du dérivé *méta*, il peut être avantageusement employé pour obtenir l'acide o-nitrobenzoïque, puisque l'élimination des isomères se fait sans difficulté.

L'acide o-nitrobenzoïque cristallise en aiguilles tricliniques, fusibles à 145 degrés (Nœtling), à 147 degrés (Widnmann), lentement volatilisables dans la vapeur d'eau ; il possède une saveur sucrée. Sa densité à 4 degrés est de 1,575 (Schröder). 100 parties d'eau à 16°,5 en prennent 0,511 (Beilstein et Kuhlberg).

Il ne s'oxyde pas régulièrement comme ses isomères. Avec le mélange chromique, à l'ébullition, il donne surtout de l'acide acétique (W.). Traité par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, il engendre des dérivés dinitrés et de la trinitrorésorcine. Attaqué par le brome à 260 degrés, en présence de l'eau, il fournit surtout l'acide (v-)o-dibromobenzoïque, accompagné d'un peu d'acide (a-)m-dibromobenzoïque et de tétrabromobenzine (Claus et Lade).

Ses sels ont été surtout étudiés par Beilstein et Kuhlberg.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{4}(AzO^{4})CaO^{4} + H^{2}O^{2}$, cristallise en fines aiguilles, très solubles daus l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{4}(AzO^{4})BaO^{4} + 3\,Aq$, se sépare par une évaporation lente en tables jaunes, tricliniques ; il est soluble dans l'eau, possède une saveur sucrée, perd son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^{4}(AzO^{4})PbO^{4} + Aq$, est en petits cristaux, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{4}(AzO^{4})AgO^{4}$, est cristallin, anhydre à 100 degrés. D'après Bischoff et Roch, il est très soluble dans l'eau bouillante et fournit avec le chlorure acétique de l'anhydride acétonitrobenzoïque, corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 135 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}]$, est en cristaux tricliniques, fusibles à 30 degrés (Arzruni).

2° *Acide m-nitrobenzoïque.*

Il a été trouvé par Mülder dans les produits d'oxydation de l'acide benzoïque au moyen de l'acide nitrique ; il est préférable de se servir d'un mélange de salpêtre et d'acide sulfurique (Gerland).

Il se produit régulièrement :

1° Lorsqu'on fait bouillir l'acide nitro-hippurique avec de l'acide chlorhydrique (Bertagnini);

2° Lorsqu'on oxyde par le mélange chromique le m-nitrotoluène (Beilstein et Kuhlberg).

Pour le préparer, on fait bouillir pendant vingt-quatre heures l'acide benzoïque avec de l'acide azotique concentré, d'une densité de 1,5. On évapore la solution au bain-marie, on ajoute au résidu 2 à 5 volumes d'eau et on fait bouillir le précipité avec de l'eau pour chasser l'acide benzoïque inaltéré ; on

passe par le sel de sodium, sel assez peu soluble à froid, qui cristallise en grandes lamelles inaltérables à l'air et qui fournit un acide libre fusible à 142 degrés (H. Hübner).

L'acide m-nitrobenzoïque cristallise dans l'eau en lamelles et dans l'alcool étendu en tables monocliniques, fusibles à 141 degrés (Bodewig), à 142 degrés (Hübner).

Suivant Bodewig, l'acide métanitrobenzoïque peut se présenter sous trois modifications physiques, deux instables, α et β, et une stable, γ, cristallisant toutes dans le système clinorhombique, mais présentant des axes différents.

Sa densité à 4 degrés est égale à 1,494 (Schröder). 100 parties d'eau à 16°,5 en dissolvent 0,235; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Par oxydation avec le mélange chromique, il fournit un peu d'acide acétique (W.). Pris à l'intérieur, il passe dans l'urine à l'état d'acide nitro-hippurique (Bertagnini).

Ses sels ont été étudiés par Mülder et Sokoloff, Salkowski, Schiff, Mügge, Beilstein et Kuhlberg.

Le *sel d'ammonium* est un sel acide qui a pour formule :

$$C^{14}H^4(AzH^4)(AzO^4)O^4 + C^{14}H^5(AzO^4)O^4.$$

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^4K(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles solubles dans 7 parties d'eau froide et dans la moitié de leur poids d'eau bouillante (Sokoloff).

Le *sel sodique*, $C^{14}H^4Na(AzO^4)O^4 + 3\,H^2O^2$, cristallise en grosses tables, inaltérables à l'air, peu solubles à froid (Hübner). Chauffé avec du chlorure d'iode, il donne du chlorure de sodium, de l'acide carbonique et de la benzine iodonitrée (Schützenberger).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4Ca(AzO^4)O^4 + H^2O^3$, se dissout dans 30 parties d'eau froide et dans 18 parties d'eau bouillante. Il se combine avec le benzoate de calcium pour former un sel double qui cristallise avec trois molécules d'eau (Salkowski).

Le *sel de strontium*, $C^{14}H^4St(AzO^4)O^4 + 2\,H^2O^2$, cristallise en aiguilles (Salkowski).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^4Ba(AzO^4)O^4 + 2\,H^2O^2$, est en aiguilles brillantes. 1 partie exige pour se dissoudre 256 parties d'eau froide et seulement 19 parties d'eau bouillante. Sa solution aqueuse saturée n'est pas précipitée par l'acide nitrique, ce qui le différencie de ses deux isomères (Beilstein).

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^4Mg(AzO^4)O^4 + 7\,Aq$, se dépose sous forme de cristaux tricliniques (Mügge).

Le *sel de zinc*, $C^{14}H^4Zn(AzO^4)O^4 + 2\,H^2O^2$, est en aiguilles aplaties, solubles dans 13 parties d'eau bouillante et dans 135 parties d'eau froide (S.); suivant Mügge, il retient cinq équivalents d'eau.

Le *sel de cadmium* cristallise avec deux molécules d'eau (Schiff).

Les *sels de plomb*, *de fer* et *d'argent* sont anhydres, tandis que celui de *manganèse* cristallise avec deux molécules d'eau.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2[C^{14}H^5(AzO^4)O^4]$, cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 70 degrés et bouillant à 279 degrés (Chancel).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{14}H^5(AzO^4)O^4]$, fond à 42 degrés (C.), à 47 degrés (E. Kopp); il bout à 296 degrés (K.), à 278 degrés (C.).

L'*anhydride benzonitrobenzoïque*, $C^{14}H^4O^2[C^{14}H^5(AzO^4)O^4]$, a été préparé par Gerhardt en chauffant à une douce chaleur 5 parties de chlorure benzoïque avec 7 parties de nitrobenzoate de sodium desséché. On chauffe avec un peu d'eau le produit de la réaction pour ramollir la masse et dissoudre le sel marin, on lave au carbonate de sodium et le résidu pulvérulent est repris à chaud par un peu d'alcool; l'anhydride se dépose par le refroidissement à l'état cristallin. Il est plus stable que le suivant.

L'*anhydride nitrobenzoïque*, $C^{14}H^3(AzO^4)O^2[C^{14}H^5(AzO^4)O^4]$, se prépare en faisant réagir dans un petit ballon 1 partie d'oxychlorure de phosphore et 8 parties de nitrobenzoate de sodium sec; on chauffe à 150 degrés, jusqu'à disparition de toute odeur de chlorure nitrobenzoïque; après un lavage à l'eau froide, il reste une masse blanche, à peine soluble dans l'alcool et l'éther bouillants, s'hydratant promptement au contact de l'eau (Gerhardt).

L'*anhydride acétonitrobenzoïque*, $C^4H^2O^2[C^{14}H^5(AzO^4)O^4]$, a été obtenu par Liebermann en faisant réagir le chlorure acétique sur le nitrobenzoate d'argent.

Il cristallise en longs prismes, fusibles à 130-132 degrés, faisant explosion à une température plus élevée. L'eau bouillante ne le décompose pas, mais les acides forts le dédoublent en acides acétique et nitrobenzoïque. Le *sel de plomb* retient une molécule d'eau de cristallisation.

3° *Acide p-nitrobenzoïque.*

Syn. — *Acide nitro-dracylique.*

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on nitre directement l'acide benzoïque (Griess). Il est alors accompagné de ses deux isomères ;

2° Dans l'oxydation du p-nitrotoluène par l'acide azotique concentré (Fischer), ou au moyen du mélange chromique (Beilstein et Geitner);

3° Lorsqu'on oxyde l'alcool p-nitrobenzylique ou l'acide p-nitro-cinnamique (B. et K.).

Pour le préparer, Michael et Norton oxydent le p-nitrotoluène avec le permanganate de potassium dissous dans 40 parties d'eau.

Schlosser et Skraup traitent 50 parties de nitrotoluène par un mélange formé de 250 parties d'acide chromique, 110 parties d'acide sulfurique et 450 parties d'eau.

Il cristallise en lamelles fusibles à 238 degrés (Widnmann). Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que ses deux isomères, peu soluble dans l'alcool et l'éther froids, mais très soluble à chaud dans ces deux derniers véhicules.

Lorsqu'il est mélangé avec ses isomères, le point de fusion est constamment abaissé, comme l'indique le tableau suivant :

Mélanges.	Acides ortho et méta.	Acides ortho et para.	Acides méta et para.
—	—	—	—
P. E.	92-98°	200°	165-205°
10 : 5	125°	142-190°	127-185°
10 : 1	140°	141°	130-155°
20 : 1	144°	145°	132-133°
1 : 20	132-140°	222-235°	215-234°
1 : 10	132-133°	200-225°	205-230°
5 : 10	112°	210-216°	195-208°

L'acide nitrique transforme l'acide p-nitrobenzoïque en acide (a-)m-dinitrobenzoïque. A la température de 279-290 degrés, en tubes scellés, le brome le transforme en acide dibromobenzoïque, fusible à 228 degrés, en benzine tétrabromée, $C^{12}H^2Br^4$, fusible à 160 degrés, et en p-dibromobenzine, $C^{12}H^4Br^2$, fusible à 89 degrés (Holberstadt). Par réduction au moyen du sulfure d'ammonium, ou du mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, il se convertit en acide p-amidobenzoïque; enfin, oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide acétique (W.).

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^4(AzH^4)(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, cristallise en lamelles.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^4K(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, cristallise en larges tables transparentes, rhomboïdales, rappelant celles de la naphtaline sublimée; il n'exige que la moitié de son poids d'eau à 100 degrés pour se dissoudre, et environ 1 partie d'eau froide (Sokoloff).

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^4Na(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, est en prismes tricliniques (Bilfinger).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^4Ca(AzO^4)O^4 + 4H^2O^2$, cristallise en aiguilles solubles dans 12 parties d'eau bouillante et dans 32 parties d'eau froide (S.).

Suivant Fischer, il cristallise avec neuf équivalents d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^4Ba(AzO^4)O^2 + 5Aq$, est en cristaux cannelés, monocliniques, exigeant pour se dissoudre 8 parties d'eau bouillante et 250 parties d'eau froide (S.).

Le *sel de zinc*, $C^{14}H^4Zn(AzO^4)O^2 + H^2O^2$, cristallise en lamelles brillantes, solubles dans 80 parties d'eau à 100 degrés et dans 135 parties d'eau froide (S.).

Le *sel de plomb* est anhydre (Glénard et Boudault).

L'*éther méthylique*, $C^2H^2[C^{14}H^5(AzO^4)O^4]$, cristallise en lamelles fusibles à 96 degrés (Beilstein et Wilbrand).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{14}H^5(AzO^4)O^4]$, fond à 57 degrés (B. et W.).

II. — Acides dinitrobenzoïques.

Équiv... $C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4$.
Atom... $C^7H^4(AzO^2)O^2 = C^6H^3(AzO^2)^2.CO^2H$.

1° *Acide mp-* ou *(a-)o-dinitrobenzoïque.*

($CO^2H : AzO^2 : AzO^2 = 1.3.4$).

Il prend naissance, en même temps que son isomère (a-)m, lorsqu'on attaque en tubes scellés, à 170 degrés, l'acide p-nitrobenzoïque par un mélange formé de 1 partie d'acide nitrique fumant et 2 parties d'acide sulfurique fumant.

Pour opérer la séparation, on transforme le produit en sels barytiques, qu'on reprend par l'alcool; celui-ci dissout de préférence le sel isomère o-p-dinitré; on isole alors les acides libres du résidu et on les soumet à plusieurs cristallisations fractionnées dans l'eau, l'acide m-p-dinitré se déposant en premier lieu. Il cristallise en faisceaux étoilés, fusibles à 161 degrés; il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. A 25 degrés, 100 parties d'eau en dissolvent 0,673 partie.

Les sels alcalins sont très solubles.

Le *sel de baryum* cristallise avec deux molécules d'eau.

Le *sel de calcium* a pour formule $C^{14}H^3Ca(AzO^4)^2O^4 + 3Aq$ (Claus et Halberstadt).

2° *Acide mm-* ou *(s-)m-dinitrobenzoïque.*

($CO^2H : AzO^2 : AzO^2 = 1.3.5$).

Il a été obtenu dès l'année 1847 par Cahours en chauffant à 50-60 degrés l'acide benzoïque fondu avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique fumants. Städel et Hübner l'ont ensuite préparé en attaquant par le mélange chromique le (s-)m-dinitrotoluène.

Pour le préparer, Cahours projette par petites parties l'acide benzoïque fondu et pulvérisé dans le mélange nitrosulfurique porté à 50-60 degrés; lorsque la dissolution est complète, on chauffe doucement, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler; on laisse refroidir et on ajoute de l'eau: il se sépare des flocons jaunâtres, qui deviennent blancs par le lavage; on les comprime dans du papier buvard et on les fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Muratow chauffe 100 parties d'acide m-nitrobenzoïque avec 300 parties d'acide nitrique fumant et 600 parties d'acide sulfurique.

Après cinq heures de chauffe, à 140 degrés, l'acide dinitré se dépose en grande partie par le refroidissement. En ajoutant de l'eau, on obtient le reste, mélangé à de l'acide mononitré; on opère la séparation en passant par les sels de baryum, le sel mononitré se déposant en premier lieu.

Michler fait bouillir pendant deux jours l'acide benzoïque avec 2 parties d'acide azotique fumant et 1 partie d'acide sulfurique.

Hübner fait bouillir l'acide benzoïque avec neuf fois son poids d'acide sulfurique concentré, additionné du tiers de son volume d'acide azotique d'une densité de 1,5. On peut aussi attaquer 100 parties d'acide m-nitrobenzoïque par un mélange formé de 500 parties d'acide nitrique fumant et 600 parties d'acide sulfurique; on chauffe pendant dix à douze heures, de manière à ne déterminer qu'un léger dégagement gazeux.

Il cristallise dans l'eau en tables quadrangulaires, monocliniques (Henniger) et dans l'alcool en lamelles miroitantes ou en prismes raccourcis très brillants (Cahours). Il fond à 202-203 degrés (Tiemann, Judson), à 204-205 degrés (Muratow, Hübner). Il est peu soluble dans l'eau froide, la benzine, l'éther, le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool et l'acide acétique; il exige 53 parties d'eau bouillante pour se dissoudre; la présence de l'acide azotique favorise sa solubilité dans l'eau. L'acide azotique le dissout à chaud en forte proportion et l'abandonne par un refroidissement lent en cristaux durs et brillants; l'acide sulfurique le dissout également à une douce chaleur, mais le décompose à une température plus élevée.

Les réducteurs, comme le sulfure d'ammonium, le mélange d'étain et l'acide chlorhydrique, le transforment en acide (s-)m-diamidobenzoïque; avec le premier réactif, il y a d'abord formation d'acide m-nitro-m-amidobenzoïque. Traité par l'amalgame de sodium, il se convertit en acide diazobenzoïque, $C^{14}H^4Az^2O^6$ (Michler):

$$C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4 + 3H^2 = 3H^2O^2 + C^{14}H^4Az^2O^6,$$

corps intermédiaire entre l'acide dinitré et l'acide diamidobenzoïque.

Les sels alcalins sont solubles et cristallisables; on les obtient directement en saturant l'acide par les bases.

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^3(AzH^4)(AzO^4)^2O^4$, qui s'obtient en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque, se sépare par concentration en aiguilles déliées, qui prennent par dessiccation un éclat soyeux (Cahours).

Le *sel de potassium* est anhydre (H.). Il cristallise en grosses tables, très solubles, monocliniques (Bertram).

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^3Na(AzO^4)^2O^4$, est sous forme de grands cristaux jaunes, moins solubles que les précédents (H.).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Ba(AzO^4)^2O^4 + Aq$, est en petits cristaux, assez solubles dans l'eau chaude (H.). Muratow a obtenu un sel détonant à chaud, retenant cinq équivalents d'eau de cristallisation.

Le *sel de strontium* paraît être incristallisable.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3Ca(AzO^4)^2O^4 + Aq$, cristallise au contraire en aiguilles soyeuses, très solubles.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^3Mz(AzO^4)^2O^4 + 4H^2O^2$, est en tablettes, fort solubles dans l'eau (H.).

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^3Pb(AzO^4)^2O^4 + Aq$, se dépose sous forme de longues aiguilles, peu solubles.

Le *sel de manganèse* cristallise également en aiguilles qui retiennent une molécule d'eau.

Le *sel d'argent* est anhydre. Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles. Il est moins soluble toutefois que le sel correspondant de l'acide m-nitrobenzoïque.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4]$, cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 94 degrés (H.).

3° *Acide op-* ou *(a-)m-dinitrobenzoïque.*

$(CO^2H : AzO^2 : AzO^2 = 1.2.4)$.

Il a été préparé en 1870 par Tiemann et Judson en chauffant en vase clos, à 100 degrés, pendant plusieurs jours, le (a-)m-dinitroluène avec de l'acide azotique fumant. Il se forme encore, en même temps que deux isomères, en attaquant l'acide o-nitrobenzoïque par le mélange nitrosulfurique (Griess).

Hübner chauffe à 170 degrés l'acide p-nitrobenzoïque avec le mélange nitrosulfurique; le produit de la réaction est versé dans l'eau; la solution, neutralisée en partie par le carbonate de sodium, est évaporée à sec; puis le résidu est repris par l'alcool, qui dissout l'acide dinitré, qu'on purifie en passant successivement par les sels de baryum et de plomb.

Il se dépose lentement dans l'eau en longues aiguilles prismatiques ou en tablettes rhombiques, sublimables, fusibles à 179 degrés, possédant une saveur amère; il fond dans l'eau bouillante. Il est assez soluble dans l'eau et dans la benzine bouillante, très soluble dans l'alcool. Ses sels cristallisent bien. Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide carbonique et de la m-phénylène-diamine (Wurster).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Ba(AzO^4)^2O^4 + 3Aq$, se dépose en gros cristaux brillants, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool, perdant leur eau de cristallisation vers 180 degrés.

Le *sel de calcium*, cristallisable en aiguilles solubles dans l'eau, paraît retenir une molécule d'eau.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^3Mg(AzO^4)^2O^4 + 9Aq$, est en petits cristaux brillants (H.).

4° *Acide (v-)m-* ou *o-o-dinitrobenzoïque.*

$(CO^2H : AzO^2 : AzO^2 = 1.2.6)$.

Il se produit en même temps que deux isomères et que la trinitrorésorcine lorsqu'on nitre l'acide o-nitrobenzoïque (Griess).

Pour le préparer, on introduit peu à peu 1 partie d'acide orthonitrobenzoïque dans 10 parties d'un mélange à parties égales d'acide nitrique et sulfurique fumants; on chauffe d'abord doucement, puis on fait bouillir pendant un quart d'heure environ. En versant le tout dans l'eau froide, une grande partie

des acides formés se précipite sous forme d'une huile jaunâtre, qui ne tarde pas à se concréter ; il se dépose encore de l'huile avec le temps.

On lave le produit à l'eau froide, on le fait bouillir avec de l'eau et du carbonate de baryum, ce qui fournit une masse cristalline, d'où l'on sépare les quatre sels barytiques par des cristallisations fractionnées dans l'eau. Le sel barytique de l'acide styphnique (trinitrorésorcine) se dépose d'abord, puis ceux des acides (a-)m- et (v-)m-dinitrobenzoïques, celui de l'acide cherché se déposant en dernier lieu.

L'acide oo-dinitrobenzoïque cristallise en fines aiguilles incolores, feutrées, fusibles à 202 degrés, comme l'acide dinitré de Cahours ; sa saveur est très amère. Il est fort soluble dans l'eau bouillante.

Soumis à la distillation sèche, il se scinde en acide carbonique et en dinitrobenzine ordinaire :

$$C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^4(AzO^4)^2.$$

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se convertit en m-phénylènediamine, fusible à 63 degrés (Griess).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Ba(AzO^4)^2O^4 + H^2O^2$, qui est très soluble, ne cristallise que lorsque sa solution est amenée à l'état sirupeux. Il est en aiguilles incolores, qui perdent leur eau de cristallisation à 130 degrés ; au-dessus de cette température, il se dédouble en carbonate de baryum et en m-dinitrobenzine, dédoublement qui s'opère déjà partiellement lorsqu'on évapore sa solution aqueuse (G.).

5° *Acide p-dinitrobenzoïque.*

$(CO^2H : AzO^2 : AzO^2 = 1.2.5)$.

Il a été isolé par Griess, comme on l'a dit plus haut, en séparant par cristallisation fractionnée les sels barytiques qu'on obtient en saturant par le carbonate de baryum le produit de l'action de l'acide nitrosulfurique sur l'acide o-nitrobenzoïque.

La solution aqueuse, à l'évaporation spontanée, le laisse déposer en prismes très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud ; une solution concentrée bouillante l'abandonne par le refroidissement sous forme d'une huile jaunâtre, qui finit par cristalliser. Il fond à 177 degrés. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en acide p-diamidobenzoïque, que la distillation sèche dédouble en acide carbonique et en p-phénylènediamine, fusible à 140 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Ba(AzO^4)^2O^4 + 2H^2O^4$, cristallise en lamelles hexagonales, allongées, sensiblement incolores, peu solubles, même dans l'eau bouillante. Il perd son eau de cristallisation à 115 degrés (G.).

III. — Acide trinitrobenzoique.

Équiv... $C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{3}(AzO^{2})^{3}O^{2} = C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{3}.CO^{2}H$.

[$CO^{2}H : AzO^{2} : AzO^{2} : AzO^{2} = 1.2.4.6$ (?)].

Il a été obtenu par Tiemann et Judson en chauffant à 100 degrés, pendant deux semaines et en vase clos, le trinitrotoluène avec de l'acide nitrique fumant.

Il cristallise dans l'eau en gros cristaux rhombiques (1), fusibles à 190 degrés, sublimables sans décomposition. Chauffé avec un excès d'alcali, surtout avec l'ammoniaque, il se colore d'abord en rouge, puis se décompose.

Le *sel d'ammonium* est cristallin.
Le *sel d'argent* est en lamelles rougeâtres, peu solubles dans l'eau.

Dérivés chloronitrés.

I. — Acides chloronitrobenzoiques.

Équiv... $C^{14}H^{4}Cl(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{4}Cl(AzO^{2})O^{2} = C^{6}H^{3}Cl(AzO^{2}).CO^{2}H$.

1° *Acide (a-)o-chloro-m-nitrobenzoïque.*

($Co^{2}H : Cl : AzO^{2} = 1.2.5$).

Il a été préparé par Hübner en chauffant doucement, jusqu'à dissolution, l'acide o-chlorobenzoïque avec 5 parties environ d'acide azotique fumant. Le même acide paraît prendre naissance lorsqu'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide nitrosalicylique (H.).

Il cristallise en longues aiguilles monocliniques (Bodewig), fusibles à 160 degrés, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, fort solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Traité par l'amalgame de sodium, il donne d'abord de l'acide a-m-chloramidobenzoïque, puis de l'acide m-amidobenzoïque.

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^{3}(AzH^{4})Cl(AzO^{4})O^{4}$, cristallise en tables anhydres, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^{3}NaCl(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, est en aiguilles, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{3}BaCl(AzO^{4})O^{4} + 3Aq$, est en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

(1) Friedlander, *Jahresb. der Chem.*, 742 (1877).

Le *sel de strontium*, $C^{14}H^{3}StCl(AzO^{4})O^{4} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise en grandes aiguilles, solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{3}CaCl(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, est en aiguilles jaunes, hexagonales, solubles dans l'eau.

Le *sel de zinc*, $C^{14}H^{3}ZnCl(AzO^{4})O^{4} + 2H^{4}O^{2}$, est sous forme de longues aiguilles, très solubles.

Le *sel de cadmium*, $C^{14}H^{3}CdCl(AzO^{4})O^{4} + 5Aq$, est en aiguilles très solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^{3}PbCl(AzO^{4})O^{4}$, est en aiguilles jaunâtres, anhydres, peu solubles.

Le *sel de cuivre* est en aiguilles d'un bleu pâle, peu solubles (H.).

L'*éther éthylique*, $C^{5}H^{4}[C^{14}H^{4}Cl(AzO^{4})O^{4}]$, cristallise en aiguilles fusibles à 28-29 degrés (H.).

2° *Acide o-chloro-p-nitrobenzoïque.*

$(CO^{2}H : Cl : AzO^{2} = 1.2.4)$.

Obtenu par Wachendorff en oxydant l'o-chloro-p-nitrotoluène dans une dissolution alcaline de permanganate de potassium.

Il est en cristaux fusibles à 136-137 degrés, assez solubles dans l'eau.

3° *Acide* a-*m-chloro-o-nitrobenzoïque.*

$(CO^{2}H : Cl : AzO = 1.3.6)$.

Il se forme, en même temps que le suivant, lorsqu'on dissout l'acide m-chlorobenzoïque dans l'acide azotique fumant ; on chauffe pendant quelques instants et on précipite par 10 volumes d'eau. On évapore à sec, on reprend le résidu par de petites quantités d'eau, jusqu'à ce qu'il ne fonde plus dans l'eau bouillante. On répète l'opération sur la partie dissoute. Finalement, on obtient en solution l'acide le plus fusible, tandis que l'isomère reste comme résidu. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que ce dernier et fond à 137-138 degrés (Hübner).

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^{3}K(AzO^{4})ClO^{4} + 3Aq$, cristallise en grandes tables ou en prismes incolores, efflorescents.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{3}Ca(AzO^{4})Cl + Aq$, est en prismes efflorescents.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{3}Ba(AzO^{4})ClO^{4}$, cristallise par évaporation lente en octaèdres anhydres, très solubles.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^{3}Pb(AzO^{4})ClO^{4}$, cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles anhydres, fort peu solubles.

L'*éther éthylique*, $[C^{4}H^{4}(C^{14}H^{4}Cl)(AzO^{4})O^{4}]$, fond à 282 degrés (Cunze et Hübner).

L'*anilide* cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, fusibles à 164 degrés.

Traité par l'acide azoteux, l'acide libre se transforme en acide chlorosalicylique (H.).

4° *Acide (v-)m-chloro-o-nitrobenzoïque.*

$(CO^2H : AzO^2 : Cl = 1.2.3)$.

Cet isomère, qui se forme en même temps que le précédent, cristallise dans l'éther en longues aiguilles ou en tables hexagonales.

Il fond à 235 degrés. Il est peu soluble, même dans l'eau bouillante, très soluble dans l'éther (Hübner). Il paraît identique avec le dérivé qu'on obtient en chauffant l'acide o-dichlorobenzoïque, fusible à 201 degrés, avec l'acide nitrosulfurique (Beilstein et Kuhlberg).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Ba(AzO^4)ClO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en lamelles nacrées, solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3Ca(AzO^4)ClO^4 + 3Aq$, est en lamelles transparentes.

Le *sel de plomb* est sous forme d'un précipité blanc.

L'*anilide*, $C^{14}H^2(AzO^4)ClO^2(C^{12}H^7Az)$, en atomes:

$$C^6H^3Cl(AzO^2).CO(CO(AzH.C^6H^5),$$

cristallise dans l'alcool en tables fusibles à 186 degrés.

5° *Acide (s-)m-chloro-m-nitrobenzoïque.*

$(CO^2H : Cl : AzO^2 = 1.3.5)$.

On traite à chaud par l'acide nitreux, en présence de l'acide chlorhydrique, l'acide m-nitramidobenzoïque (Hübner).

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 147 degrés, peu solubles dans l'eau.

Par réduction, il fournit l'acide m-chloro-m-amidobenzoïque, qui cristallise dans l'alcool et dans l'éther en longues aiguilles, fusibles à 216 degrés, sublimables sans décomposition.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Ba(AzO^4)ClO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

6° *Acide p-chloro-o-nitrobenzoïque.*

$(CO^2H : AzO^2 : Cl = 1.2.4)$.

Obtenu par Varnholt en chauffant en vase clos, vers 185 degrés, le p-chloro-o-nitrotoluène avec de l'acide azotique d'une densité de 1,1.

Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 138-139 degrés (1).

(1) Varnholt, *Journ. für prakt. Chem.* [2], XXXVI, 30.

7° *Acide p-chloro-m-nitrobenzoïque.*

$(CO^2H : Cl : AzO^2 = 1.4.3)$.

Obtenu par Hübner en nitrant l'acide p-chlorobenzoïque, ou en oxydant le p-chloro-m-nitrotoluène.

Il cristallise en petites aiguilles, fusibles à 178-180 degrés, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude. Par réduction, il se transforme en acide chloramidobenzoïque et en acide m-amidobenzoïque.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^3ClNa(AzO^4)O^4 + Aq$, est en longues aiguilles, brillantes, peu solubles dans l'alcool absolu.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3ClCa(AzO^4)O^4 + 5Aq$, est en aiguilles jaunâtres, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3ClBa(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, cristallise en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de magnésium* cristallise avec cinq équivalents d'eau (H.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{14}H^4Cl(AzO^4)O^4]$, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, fusibles à 59 degrés, solubles dans la benzine et l'acide acétique (H.).

8° *Acide o-chlorodinitrobenzoïque.*

Équiv... $C^{14}H^3Cl(AzO^4)^2O^4$.
Atom ... $C^7H^3Cl(AzO^2)^2O^2 = C^6H^2Cl(AzO^2)^2.CO^2H$.

$(CO^2H : Cl : AzO^2AzO^2 = 1.2.3.5)$ (?).

Il se forme en même temps que l'acide o-chloro-m-nitrobenzoïque dans la nitration de l'acide o-chlorobenzoïque avec 5 parties environ d'acide nitrique. Comme il est plus soluble que le dérivé mononitré, on le rencontre dans les eaux mères de la préparation.

Il cristallise en aiguilles, fusibles à 238 degrés, peu solubles dans la benzine, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la ligroïne (Hübner).

II. — Acides dichloronitrobenzoiques.

Équiv... $C^{14}H^3Cl^2(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^7H^3Cl(AzO^2)O^2 = C^6H^2Cl^2(AzO^2).CO^2H$.

1° *Acide α.*

$(CO^2H : Cl : Cl = 1.2.3)$.

On dissout l'acide (v-)mo-dichlorobenzoïque dans 3 parties d'acide azotique ordinaire bouillant et on y verse peu à peu, en continuant de chauffer, 1 partie d'acide sulfurique.

Il cristallise en lamelles sublimables, fusibles à 214-215 degrés, peu solubles, même dans l'eau bouillante.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{2}BaCl^{2}(AzO^{4})O^{4} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise en petites aiguilles (1).

2° *Acide* β.

$(CO^{2}H : Cl : Cl = 1.3.4)$.

Obtenu par Claus et Bücher en nitrant l'acide mp-dichlorobenzoïque. Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 160 degrés, assez solubles dans l'eau.

III. — Acide trichloronitrobenzoique.

Équiv... $C^{14}H^{2}Cl^{3}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{2}Cl^{3}(AzO^{2})O^{2} = C^{6}HCl^{3}(AzO^{2}).CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : Cl^{3} : AzO^{2} = 1.2.4.6.3)$.

Obtenu par Beilstein et Kuhlberg en maintenant pendant quelque temps à une douce ébullition l'acide trichloré symétrique avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique. Par une affusion d'eau, il se fait un précipité qu'on transforme en sel barytique, sel qu'on décompose ensuite par un acide.

Il se dépose d'une solution bouillante en petites aiguilles, fusibles à 220 degrés, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{14}HBaCl^{3}(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, est une poudre cristalline, dense, soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel de calcium*, $C^{14}HCaCl^{3}(AzO^{4})O^{4} + Aq$, est en aiguilles courbes, encore moins solubles que les précédentes.

Dérivés bromonitrés.

I. — Acides bromonitrobenzoiques.

Équiv... $C^{14}H^{4}Br(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{4}Br(AzO^{2})O^{2} = C^{6}H^{3}Br(AzO^{4}).CO^{2}H$.

1° *Acide* (a-)*o-bromo-m-nitrobenzoïque.*

$(CO^{2}H : Br : AzO^{2} = 1.2.5)$.

Il prend naissance à froid par l'action de l'acide nitrique fumant sur l'acide o-bromobenzoïque (Burghard). Dans cette nitration, il n'y a pas formation

(1) Claus et Bücher, *Ber. der deuts. chem. Gesells.* XX, 1624.

d'isomères (Rhalis). Scheufelin l'a obtenu en chauffant vers 130 degrés l'(a-)o-bromo-m-nitrotoluène avec de l'acide azotique étendu.

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, sublimables, fusibles à 177-178 degrés (B.), à 179-180 degrés (R), peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. L'étain et l'acide acétique le transforment en acide o-bromamidobenzoïque, qui cristallise en larges aiguilles, fusibles à 175-177 degrés. Chauffé vers 130 degrés avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, il se convertit partiellement en p-nitraniline et en acide (a-)m-nitro-o-amidobenzoïque (R.).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{3}BaBr(AzO^{4})O^{4} + nAq$, cristallise dans l'eau chaude en faisceaux jaunâtres aiguillés; dans l'alcool en aiguilles concentriques ou en petits prismes.

Le *sel d'argent* est un précipité caillebotté, altérable à la lumière (R.).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{14}H^{4}Br(AzO^{4})O^{4}]$, cristallise dans l'alcool en petites aiguilles incolores, fusibles à 65-66 degrés.

2° *Acide o-bromo-p-nitrobenzoïque.*

($CO^{2}H : Br : AzO^{2} = 1.2.4$).

Scheufelin prépare l'o-bromotoluène (1. 2. 4.) en chauffant à 70 degrés 10 parties de nitro-p-toluène avec 2,5 parties de sesquibromure de fer et 11 parties de brome ; ce dérivé, qui fond à 75°,5, est chauffé à 130-140 degrés avec de l'acide azotique étendu (1 volume d'acide d'une densité de 1,5, avec 2,5 volumes d'eau).

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles prismatiques, fusibles à 163-164 degrés, sublimables déjà à 155 degrés; il est très soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau bouillante. L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en bromaniline, avec élimination d'acide carbonique :

$$C^{14}H^{4}Br(AzO^{4})O^{4} + 3H^{2} = C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + C^{12}H^{4}Br(AzH^{2}).$$

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{3}AgBr(AzO^{4})O^{4}$, est un précipité blanc, qui cristallise dans l'eau chaude en très fines aiguilles.

3° *Acide (v-)(α-)m-bromo-o-nitrobenzoïque.*

($CO^{2}H : AzO^{2} : Br = 1.2.3$).

Suivant Hübner, Ohly et Philipp, il se forme en petite quantité, à côté de son isomère β, lorsqu'on dissout à froid l'acide m-bromobenzoïque dans l'acide nitrique fumant ; en versant le tout dans l'eau, l'acide α se précipite, tandis que l'isomère reste en solution. On peut ainsi achever la purification en passant par le sel sodique, celui de l'acide β se déposant en premier lieu (Hübner, Petermann).

Il cristallise dans l'éther en gros prismes monocliniques, fusibles à 248 degrés (H. O et P.), à 250 degrés (H. et P.), peu solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^3NaBr(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, cristallise en tables rhombiques, très solubles dans l'eau (H.).

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3BrBa(AzO^4)H^4 + 2H^2O^2$, est sous forme de petits feuillets satinés, rappelant la naphtaline (H. O. et P.).

Le *sel de calcium* est en petits feuillets blancs, brillants, solubles dans l'eau.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^3MgBr(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, constitue de longues aiguilles, brillantes, réunies parallèlement, solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb* est une agglomération de petites aiguilles blanches, solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^3AgBr(AzO^4)O^4$, est un sel anhydre qui cristallise en petites aiguilles incolores, solubles dans l'eau, décomposables à 110 degrés (H. O. et P.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{14}H^4Br(AzO^4)O^4]$, se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide, puis en chauffant ensuite en vase clos à 120 degrés. Il cristallise en longs prismes incolores, fusibles à 80 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

4° *Acide (a-)(β-)m-bromo-o-nitrobenzoïque.*

$(CO^2H : Br : AzO^2 = 1.3.6)$.

Il se forme, comme on l'a dit plus haut, en dissolvant l'acide m-bromobenzoïque dans l'acide nitrique fumant. Après avoir précipité par l'eau l'isomère α, le soluté fournit à l'évaporation des cristaux qu'on purifie par cristallisation.

Il cristallise en prismes monocliniques, brillants, volatils, fusibles à 140 degrés. Les agents réducteurs le transforment en acide (a-)m-bromo-o-amidobenzoïque, puis en acide o-amidobenzoïque ; avec une solution alcoolique de sulfure d'ammonium, il y a formation d'acide o-amido-m-thioxybenzoïque, $C^{14}H^5(AzH^2)O^4S^2$.

Le *sel d'ammonium* cristallise en petits feuillets jaunâtres.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^3KBr(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, est en aiguilles brillantes, transparentes, assez solubles dans l'eau, surtout à chaud, peu solubles dans l'alcool.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^3NaBr(AzO^4)O^4 + 5Aq$, cristallise en grosses tables à quatre pans. Hübner l'a obtenu avec trois molécules d'eau ; dans ce cas, il est en cristaux monocliniques (Lewin). Une solution saturée de ce sel se prend en masse lorsqu'on la touche dans un cristal à cinq équivalents d'eau ; agitée avec une baguette, cette bouillie se liquéfie et le liquide ne tarde pas à se remplir de belles tablettes quadrangulaires ; une solution sursaturée fournit de magnifiques cristaux tabulaires.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Ba(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, se dépose d'une solution concentrée en longues aiguilles incolores, aussi solubles à froid qu'à chaud (Hübner).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3CaBr(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, se dépose d'une solution concentrée en petites agglomérations blanches. L'eau mère abandonne lentement un sel anhydre sous forme d'aiguilles asbestoïdes.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^3MgBr(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, est en cristaux jaunâtres, brillants, transparents, allongés, paraissant être des tables rhombiques.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^3PbBr(AzO^4)O^4$, est en petits cristaux incolores, peu distincts.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^3CuBr(AzO^4)O^4$, se dépose en petits cristaux verdâtres lorsqu'on décompose le sel sodique par du sulfate de cuivre.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^3AgBr(AzO^4)O^4$, cristallise en aiguilles satinées, qui ne s'altèrent à la lumière que lorsqu'elles sont humides.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{14}H^4Br(AzO^4)O^4]$, cristallise en grands prismes transparents, solubles dans l'éther, fusibles à 55 degrés.

5° *Acide-m-bromo-m-nitrobenzoïque.*

($CO^2H : Br : AzO^2 = 1.3.5$).

Pour le préparer, Hübner dissout l'acide m-nitro-m-amidobenzoïque dans l'acide acétique glacial, ajoute de l'acide bromhydrique d'une densité de 1,49 et fait passer à froid un courant d'acide azoteux avant de chauffer le mélange.

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles; dans l'alcool, en tables à six pans. Il est peu soluble dans l'eau froide, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme, très soluble dans l'éther. Il fond à 161 degrés.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^3KBr(AzO^4)O^4 + 1/2Aq$, cristallise en longues aiguilles, légèrement jaunâtres.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3Br(AzO^4)O^4 + nAq$, cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^3CaBr(AzO^4)O^4 + Aq$, est en prismes, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de strontium* est un sel anhydre, qui cristallise en aiguilles fort peu solubles dans l'eau.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^3MgBr(AzO^4)O^4 + Aq$, est en fines aiguilles, très solubles dans l'eau chaude.

Les *sels de zinc* et *de cadmium*, sont des aiguilles hydratées, peu solubles.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités anhydres; le second cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles (H.).

6° *Acide p-bromo-m-nitrobenzoïque.*

($CO^2H : AzO^2 : Br = 1.3.4$).

SYN. — *Acide bromonitrodracylique.*

Obtenu par Hübner en attaquant l'acide p-bromobenzoïque par l'acide nitrique fumant; on peut aussi oxyder le p-bromo-m-nitrotoluène.

Il cristallise en longues aiguilles sublimables, fusibles à 199 degrés, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide. Par réduction, Raveill l'a transformé en acide m-amidobenzoïque; son dérivé amidé cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles volatiles, fusibles à 225 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^3BaBr(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, est un sel aiguillé, peu soluble dans l'eau.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^3MgBz(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, est en petites aiguilles blanches, réunies en sphères, très solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^3AgBr(AzO^4)O^4$, est un précipité gélatineux, formé d'aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool (H. O. et P.).

L'*éther bromonitrodracylique*, $C^4H^4[C^{14}H^4Br(AzO^4)O^4]$, constitue des prismes brillants, fusibles à 74 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

II. — Acides dibromonitrobenzoiques.

Équiv... $C^{14}H^3Br^2(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^7H^3Br^2(AzO^2)O^2 = C^6H^2Br^2(AzO^2).CO^2H$.

1° *Acide mm-dibromo-o-nitrobenzoïque.*

($CO^2H : AzO^2 : Br : Br = 1.2.3.5$).

On ajoute peu à peu 10 grammes d'acide mm-dibromobenzoïque dans 10 centimètres cubes d'acide nitrique fumant d'une densité de 1,53; après avoir chauffé pendant deux heures, on laisse refroidir et on passe par le sel de baryum (Hübner). Il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 233-234 degrés, peu solubles dans l'eau bouillante, la benzine et l'acide acétique, solubles dans l'éther et dans l'alcool chaud, sublimables sans décomposition.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^2KBr^2(AzO^4)O^4$, cristallise en lamelles anhydres, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de calcium*, est également anhydre, peu soluble.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^2BaBr^2(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, est en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^2AgBr^2(AzO^4)O^4$, est un précipité à peu près insoluble dans l'eau.

2° *Acide mp-dibromo-o-nitrobenzoïque.*

($CO^2H : AzO^2 : Br : Br : = 1.6.3.4$).

Il se prépare en nitrant l'acide mp-dibromobenzoïque.

Il cristallise en aiguilles, fusibles à 162 degrés, sublimables sans décomposition; par réduction, il se transforme en acide o-amidobenzoïque, fusible à 144 degrés.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^2NaBr^2(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, cristallise en tables ou en aiguilles. Il est peu soluble à froid.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^2BaBr^2(AzO^4)O^4 + Aq$, est en lamelles, solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^2CaBr^2(AzO^4)O^4 + nAq$, est en petites aiguilles peu solubles.

Le *sel de magnésium* est en petites aiguilles anhydres, également peu solubles.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^2PbBr^2(AzO^4)O^4$, est un précipité insoluble dans l'eau (Hübner).

3° *Acide nitrodibromobenzoïque.*

On fait dissoudre l'acide dibromobenzoïque, fusible à 223-227 degrés, obtenu avec l'acide benzoïque, dans de l'acide azotique fumant et on évapore au bain-marie; pour le purifier, on passe par le sel de sodium.

Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles fusibles à 162 degrés, peu solubles dans l'eau froide.

Il donne par réduction de l'acide dibromamidobenzoïque fusible à 196 degrés, puis de l'acide o-amidobenzoïque.

Le *sel sodique*, $C^{14}H^2NaBr^2(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, cristallise en lamelles dans des solutions concentrées, et en fines aiguilles dans des solutions étendues.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^2BaBr^2(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, cristallise en petites aiguilles (Angerstein).

Dérivés iodonitrés.

Équiv... $C^{14}H^4I(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^7H^4I(AzO^2)O^2 = C^6H^3I(AzO^2).CO^2H$.

L'acide m-iodobenzoïque, fusible à 186 degrés, est introduit par portions de 15 grammes dans de l'acide nitrique chaud; la solution est ensuite précipitée par l'eau; le précipité est un mélange de trois acides nitrés, isomériques, qu'on parvient à séparer par plusieurs cristallisations des sels barytiques et par l'épuisement des acides libres par l'acide chlorhydrique étendu bouillant (Grothe). L'acide γ ne se forme qu'en petite quantité.

1° *Acide* α [*(v-)m-iodo-o-nitrobenzoïque*].

[$CO^2H : AzO^2 : I = 1.2.3$ (?)].

Il est très peu soluble dans l'eau, surtout en présence de l'acide chlorhydrique libre. Il fond à 235 degrés.

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^3(AzH^4)I(AzO^4)O^4 + Aq$, cristallise en aiguilles confuses.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^3NaI(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, ressemble au précédent.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{3}BaI(AzO^{4})O^{4} + 3Aq$, est en aiguilles blanches, brillantes, qui perdent leur eau de cristallisation à une température peu élevée.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{3}CaI(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, cristallise en longues aiguilles jaunes.

Le *sel de strontium*, $C^{14}H^{3}StI(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, est en aiguilles brillantes, incolores (G.).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{14}H^{4}I(AzO^{4})O^{4}]$, fond à 84 degrés.

2° *Acide* β [(*a*-)*m-iodo-o-nitrobenzoïque*].

$CO^{2}H : AzO^{2}I = 1.2.5$ (?)].

Il est aisément soluble dans l'eau, surtout dans l'acide chlorhydrique étendu; sa couleur est blanc jaunâtre. Il fond à 174 degrés.

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^{3}[(AzH^{4})I(AzO^{4})O^{4} + Aq$, est en grandes tablettes, couleur jaune de miel, rectangulaires.

Le *sel de potassium*, $C^{14}H^{3}K(AzO^{4})IO^{4} + 3H^{2}O^{2}$, se dépose en prismes jaunes hexagonaux.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^{3}NaI(AzO^{4})O^{4} + 4H^{2}O^{2}$, est en grandes tables clinorhombiques.

Le *sel de lithium* cristallise en aiguilles rougeâtres, avec une molécule d'eau.

Le *sel de calcium* est en grosses aiguilles incolores, anhydres.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{14}H^{4}I(AzO^{4})]O^{4}$ est en tables jaunes, fusibles à 64 degrés, fort peu solubles dans l'alcool, même à chaud, plus solubles dans l'éther (G.).

3° *Acide* γ [(*s*-)*m-iodo-m-nitrobenzoïque*].

[$CO^{2}H : AzO^{2} : I = 1.3.5$(?)].

Cet acide, qui possède une couleur jaune intense, fond à 192 degrés; il est facilement soluble dans l'eau.

Le *sel de sodium*, $C^{14}H^{3}NaI(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles jaunes, soyeuses.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{3}BaI(AzO^{4})O^{4} + 3Aq$, est en lamelles colorées, d'un jaune intense, perdant leur eau de cristallisation dans un air sec.

Le *sel de calcium* ressemble au précédent.

Le *sel de strontium* retient deux molécules d'eau de cristallisation.

4° *Acide p-iodo-m-nitrobenzoïque*.

($CO^{2}H : AzO^{2} : I = 1.3.4$).

Obtenu par Glassner en chauffant l'acide p-iodobenzoïque avec de l'acide azotique fumant.

Cet acide, qui fond à 210 degrés, est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Sel de potassium, $C^{14}H^3KI(AzO^4)O^4 + H^2O^2$. — Prismes à six pans, facilement solubles dans l'eau.

Sel de sodium, $C^{14}H^3NaI(AzO^4)O^4 + H^2O^2$. — Aiguilles jaune-soufre, très solubles dans l'eau.

Sel de calcium, $C^{14}H^3CaI(AzO^4)O^4 + nAq$. — Aiguilles jaunes, paraissant renfermer une molécule d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE BENZOÏQUE ET DE SES DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION.

ADOR et MAYER. — Transformation de l'acide bromobenzoïque en acide isophtalique. *Soc. chim.*, XVI, 134.
AMBÜHL et WURSTER. — Acides nitrobenzoïques. *Soc. chim.*, XXII, 201.
ANGERSTEIN. — Acides bromo et dibromobenzoïque. *Soc. chim.*, XVI, 135.
BARTH. — Action de la potasse en fusion sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, XVIII, 461.
BARTH et SCRREDER. — Action de la soude caustique en fusion sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, XXXIV, 176.
BEHR. — Distillation du benzoate de baryum. *Soc. chim.*, XIX, 164.
BEILSTEIN. — Acides dichlorobenzoïques. *Soc. chim.*, XII, 386; XXIII, 450; XXIV, 523.
BEILSTEIN et GEITNER. — Isomères des toluènes chlorés. *Soc. chim.*, VII, 188.
BEILSTEIN et KUHLBERG. — Produits de substitution du toluène. *Soc. chim.*, IX, 62; X, 46.
— Acides p-dichloro et p-trichlorobenzoïque. *Soc. chim.*, XII, 58; XIII, 264.
— Acide p-benzoïque chloré. *Soc. chim.*, XV, 115.
— Acide cinnamique et dérivés. *Soc. chim.*, XVII, 325; XVIII, 78.
BEILSTEIN et REICHEMBACH. — Sur la nature de l'acide salilyque. *Soc. chim.*, IV, 53.
BEILSTEIN et SCHULEN. — Acides chlorobenzoïques isomères. *Soc. chim.*, IV, 129.
BEILSTEIN et WILBRAND. — Acide chlorodracylique. *Soc. chim.*, I, 193.
— Acide nitrodracylique. *Soc. chim.*, 478 (1863).
BERTHELOT. — Action de HI sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, IX, 96.
— Formation thermique des benzoates. *Soc. chim.*, XXIX, 342.
— Chaleur de combustion de l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, XLVIII, 700.
BIRBAUM et REINHERZ. — Action de l'iode sur le benzoate d'argent. *Soc. chim.*, XXXIII, 312.
BISCHOFF et RACH. — Nouveau dérivé de l'acide o-nitrobenzoïque. *Soc. chim.*, XLIV, 491.
BODEWIG. — Sur les acides nitrobenzoïques de Fittica. *Soc. chim.*, XXXIV, 525.
BOURGOIN. — Électrolyse de l'acide benzoïque et des benzoates. *Ann. chim. et phys.* [4], XIV, 190.
— Solubilité de l'acide benzoïque dans l'alcool et dans l'éther. *Soc. chim.*, XXIX, 247.
— Courbe de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. *Soc. chim.*, XXXI, 53; XXXII, 390
BRODIE. — Sur le peroxyde de benzoyle. *Ann. chim. et phys.* [3], LV, 214.
BURGHAUD. — Sur les acides dibromobenzoïques. *Soc. chim.*, XXV, 372.
CAHOURS. — Recherches relatives à l'action du mélange nitrosulfurique sur les matières organiques. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXV, 5.
CHIOZZA. — Mémoires sur les acides anhydres. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 196.
CLAUS et HALBERSTADT. — Acide m-p-dinitrobenzoïque obtenu par nitration de l'acide p-nitrobenzoïque. *Soc. chim.*, XXXV, 135.
CLAUS et PFEIFFER. — Acide dichlorobenzoïque. *Soc. chim.*, XXX, 461.
CUNZE et HÜBNER. — Sur quelques dérivés des acides chloro et iodobenzoïques. *Soc. chim.*, V, 373.
DEMBEY. — Transformation de l'acide chlorobenzoïque en acide oxybenzoïque. *Soc. chim.*, XII, 57.
DESTREM. — Action de la leucine sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, XXX, 481.
ERNST. — Préparation des acides nitrobenzoïques. *Répert. chim.*, III, 268 (1861).
FITTICA. — Sur les 4e et 5e acides nitrobenzoïques. *Soc. chim.*, XXV, 21; XXVII, 123.

FRIEDBURG. — Sur les divers modes de formation des acides bromobenzoïques. *Soc. chim.*, XV, 254.
GAL. — Nouveau mode de formation des acides anhydres. *Rép. de chim. pure*, 172 (1863).
GEHREN et SCHMITT. — Sur l'acide fluobenzoïque. *Soc. chim.*, XIV, 306.
GERHARDT. — Acides nitrobenzoïques anhydres. *Ann. chim. et phys.*, XXXVII, 321 (1852).
GEUTHER. — Sur l'oxamide et l'urée. *Soc. chim.*, X, 457.
GEUTHER et MICHAELIS. — Action du trichlorure de phosphore et du brome sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, XV, 253.
GLASSNER. — Sels de l'acide p-iodobenzoïque. *Soc. chim.*, XXV, 374.
GLUTZ. — Préparation de l'acide salilyque chloré. *Soc. chim.*, IX, 382.
GRÆBE. — Transformation de l'acide quinique en acide benzoïque. *Soc. chim.*, VI, 228.
GREENE. — Sur l'anhydride acétobenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIII, 424.
GRIESS. — Acides iodobenzoïques. *Rép. de chim. pure*, II (1860).
— Acides iodobenzoïques isomériques. *Soc. chim.*, XVI, 187.
— Nouveau mode de formation de l'acide m-nitrobenzoïque. *Soc. chim.*, XIX, 511.
— Action d'un mélange d'acide nitrosulfurique sur l'acide o-nitrobenzoïque. *Soc. chim.*, XXIII, 475.
— Produits de réduction des acides nitrobenzoïques. *Soc. chim.*, XXIV, 41; 563.
GROTHE. — Acides nitro-m-iodobenzoïques. *Soc. chim.*, XXXIII, 214.
HALBERSTADT. — Action du brome sur l'acide p-nitrobenzoïque. *Soc. chim.*, XXXVI, 477.
— Acide dibromobenzoïque. *Soc. chim.*, XXXVII, 162.
HÜBNER. — Acides bromonitrobenzoïques. *Soc. chim.*, VII, 176.
— Isomérie dans la série benzoïque. *Soc. chim.*, XIII, 241.
— Sur les acides benzoïques substitués. *Soc. chim.*, XLII, 509.
— Action de la potasse sur l'acide o-bromobenzoïque. *Soc. chim.*, XVII, 368.
HÜBNER, OHLY et PHILIPP. — Isomérie dans les acides aromatiques. *Soc. chim.*, IX, 486.
HÜBNER et STROMEYER. — Transformation de l'acide p-nitrobenzoïque en acide dinitré. *Soc. chim.*, XXXV, 134.
HÜBNER et UPMANN. — Acides chlorobenzoïques. *Soc. chim.*, XIV, 406.
HÜBNER et WEISS. — Préparation de l'acide m-chlorobenzoïque. *Soc. chim.*, XX, 32.
ISTRATI. — Sur les éthylbenzines chlorées. *Ann. chim. et phys.* [6], VI, 475.
JACKSON et HARTSHORN. — Action du perfluorure de chrome sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, XLVI, 386.
JACKSON et ROLFE. — Acide p-bromobenzoïque. *Amer. Journ.*, IX, 84.
JANNASCH. — Acide trichlorodracylique. *Soc. chim.*, IX, 229.
JAPP et MILLER. — Action de l'acide benzoïque sur le naphtoquinon. *Soc. chim.*, XXXVIII, 521.
KÉKULÉ. — Action du sulfocyanate de baryum sur le benzoate de baryum. *Soc. chim.*, XIX, 509.
KLOTZ et LELLMANN. — Sur les dichlorotoluènes et les acides dichlorés qui en dérivent. *Soc. chim.*, XLVI, 848.
KOLBE et LAUTMANN. — Constitution et basicité de l'acide salicylique : acide chlorobenzoïque. *Ann. chim. et phys.* [3], LX, 365.
— Sur les acides de la résine de benjoin. *Ann. chim. et phys.*, 364.
KÖRNER. — Synthèse de l'acide p-iodobenzoïque. *Soc. chim.*, X, 469.
KRAUT. — Transformation de l'acide atropique en acide benzoïque. *Soc. chim.*, XI, 491.
LACHOWICZ. — Nouveau mode de formation des anhydrides acides. *Soc. chim.*, XLIV, 69.
LANDOLT et WEITH. — Transformation de la bromaniline en acide p-bromobenzoïque. *Soc. chim.*, XXIV, 552.
LIEBIG et WÖHLER. — Recherches sur le radical de l'acide benzoïque. *Ann. chim. et phys.*, LI, 273 (1832).
LIPPMANN. — Action du peroxyde de benzoyle sur l'amylène. *Soc. chim.*, XLIV, 217.
LŒSSNER. — Action du perchlorure d'antimoine sur les composés organiques. *Soc. chim.*, XXVII, 115.
LOIR. — Anhydride mixte acétobenzoïque. *Soc. chim.*, XXXII, 168.
MEISSNER et SHEPARD. — Transformation de l'acide benzoïque en acide succinique. *Soc. chim.*, VIII, 109.
MERZ. — Synthèse de l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, X, 47 ; VIII, 360.
MEYER (V.). — Action du formiate de sodium sur les acides chlorobenzoïques. *Soc. chim.*, XXI, 317.
MEYER et MICHLER. — Action de l'amalgame de sodium sur l'acide dinitrobenzoïque. *Soc. chim.*, XX, 460 ; XXII, 305.
MULLER. — Synthèse de l'acide p-chlorobenzoïque. *Soc. chim.*, XII, 297.

MURETOW. — Sur l'acide dinitrobenzoïque. *Soc. chim.*, XV, 119.
NOYES. — Oxydation des dérivés benziniques par le ferricyanure de potassiun.. *Soc. chim.*, XLIII, 85.
OTTO. — Dérivés des acides hippuriques et benzoïques. *Rép. chim.*, IV, 460 (1862).
OTTO (R. et W.). — Action de l'éther chloroxycarbonique sur les sels aromatiques : anhydride benzoïque. *Soc. chim.*, L, 391.
PATERNO et OLIVERI. — Acides fluobenzoïques. *Soc. chim.*, XXXIX, 83.
PELTZER. — Action de l'acide iodique sur les matières organiques *Soc. chim.*, V, 451.
PÉLIGOT. — Action du brome sur le benzoate d'argent. *Compt. rend.*, III, 9.
PETRI. — Préparation de l'acide benzoïque par le chlorure de benzyle. *Soc. chim.*, XXX, 218.
PFEIFFER. — Sur les acides chlorobenzoïques bromés. *Soc. chim.*, XVIII, 319.
PIEPER. — Dérivés chlorés du toluène. *Soc. chim.*, IX, 229.
RADZISZEWSKI et SOKOLOFF. — Action du soufre sur le benzoate de baryum. *Soc. chim.*, XXII, 199.
REIMER. — Préparation de l'acide benzoïque au moyen du dicyanostilbène. *Soc. chim.*, XXXV, 454.
REINECKE. — Transformation du benzamide en acide bromobenzoïque. *Soc. chim.*, VII, 187.
REVERDIN, MONNET et NŒTLING. — Préparation des acides benzoïques nitrés au moyen du nitrotoluène commercial. *Soc. chim.*, XXXII, 16.
RHALIS. — Acide ortho-bromobenzoïque. *Soc. chim.*, XXXIV, 523.
RICHTER. — Acides bromobenzoïques. *Soc. chim.*, XIII, 248.
— Acides iodobenzoïques. *Soc. chim.*, XIII, 241.
— Action du formiate de sodium sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, XX, 555.
— Action du cyanure de potassium sur la bromonitrobenzine. *Soc. chim.*, XV, 103; XVI, 123.
SAINT-EVRE. — Recherches sur de nouveaux composés chlorés dérivés de l'acide benzoïque. *Ann. chim. et phys.* [3], XXV, 484.
SALKOWSKI. — Sur la constitution de l'acide chrysanisique ; acide benzoïque trichloré. *Soc. chim.*, XV, 266.
— Sel double formé par l'acide benzoïque et l'acide p-nitrobenzoïque. *Soc. chim.*, XXXVI, 307.
SANDMEYER. — Substitution du cyanogène au groupe amidogène. *Soc. chim.*, XLV, 476.
— Transformation des nitranilines en acides nitrobenzoïques. *Soc. chim.*, XLV, 791.
SCHEUFELIN. — Fixation du brome par l'intermédiaire des combinaisons du fer. *Soc. chim.*, XLVI, 750.
SCHLOSSER et SKRAUP. — Synthèse dans la série quinoléique. *Soc. chim.*, XXXVII, 229.
SCHUTZENBERGER et SENGENWALD. — Recherches sur l'acide benzoïque. *Rép. chim. pure*, IV, 70 (1862) ; 144.
SEELING. — Sur les trichlorotoluènes et les acides qui en dérivent. *Soc. chim.*, XLV, 574; XLVII, 780.
SESTINI. — Sur les benzoates métalliques. *Soc. chim.*, XIII, 488.
SOKOLOFF. — Sur les sels de l'acide β-nitrobenzoïque. *Soc. chim.*, IV, 54.
STÆDEL. — Oxydation du dinitrotoluène symétrique. *Soc. chim.*, XXXIX, 45.
STENHOUSE. — Action du chlorure d'iode sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, V, 194.
TIEMANN et JUDSON. — Sur les acides benzoïques di et trinitrés. *Soc. chim.*, XIV, 306.
TUST. — Sur l'acide tétrachlorobenzoïque et quelques-uns de ses dérivés. *Soc. chim.*, XLIX, 278; L, 406.
WACHENDORFF. — Dérivés halogénés des nitrotoluènes isomériques. *Soc. chim.*, XXVIII, 32.
WALLACH. — Procédé pour préparer les composés fluorés. *Soc. chim.*, XLVII, 618.
WIDMANN. — Sur les acides nitrobenzoïques et amidobenzoïques isomériques et sur la formation du chloranile à l'aide de ces composés. *Soc. chim.*, XXXII, 243.
WROBLEWSKI. — Acide bromobenzoïque. *Soc. chim.*, XII, 385.
— Transformation de la toluidine chlorée en acide chlorobenzoïque. *Soc. chim.*, XIII, 64.
WURSTER. — Constitution des benzines dibromées. *Soc. chim.*, XXII, 129.
— Acides dinitrobenzoïques. *Soc. chim.*, XXII, 197.
ZINCKE. — Sur l'acide orthobromobenzoïque. *Soc. chim.*, XXIV, 90.

II

ACIDES $C^{16}H^{8}O^{4}$.

Aux trois diméthylbenzines isomériques (xylènes) correspondent trois acides également isomériques, les acides ortho, méta et paratoluiques. Ce dernier a été trouvé dès l'année 1847 par Noad parmi les produits d'oxydation du cymène du camphre (méthylpropylbenzine) au moyen de l'acide azotique (1).

En 1855, Cannizzaro démontra que le toluène chloré ou chlorure de benzyle, obtenu par l'action du chlore sur les vapeurs de toluène, est identique avec l'éther benzylchlorhydrique ; que celui-ci, traité par une dissolution alcoolique de cyanure de potassium, fournit le nitrile d'un nouvel acide organique, l'acide β-toluique ou phénylacétique. On connaît donc quatre acides répondant à la formule $C^{16}H^{8}O^{4}$:

1° L'*acide α-toluique* ou *phénylacétique* de Cannizzaro ;

2° L'*acide orthotoluique*, obtenu en 1869 par Fittig et Bieber en oxydant l'orthoxylène;

3° L'*acide métatoluique*, préparé la même année par Ahrens au moyen du xylène du goudron de houille ;

4° L'*acide paratoluique* de Noad.

I

ACIDE PHÉNYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{4} = C^{4}H^{3}(C^{12}H^{5})O^{4} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{2} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide α-toluique, Acide α-toluylique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on hydrate le cyanure de benzyle au moyen d'une lessive alcaline (Cannizzaro) :

$$C^{16}H^{7}Az + 2H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{16}H^{8}O^{4}.$$

Maxwell fait bouillir le cyanure de benzyle avec l'acide sulfurique concentré et saponifie l'amide formé avec une lessive de soude;

2° En faisant bouillir avec l'eau de baryte l'acide vulpique (Strecker et Möller) :

$$C^{38}H^{14}O^{10} + 4H^{2}O^{2} = C^{2}H^{4}O^{2} + C^{4}H^{2}O^{8} + 2C^{16}H^{8}O^{4};$$

(1) Noad, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIII, 281.

3° En transformant l'acide formobenzoylique (phénylglycolique) en acide bromoacétique et en soumettant ce dernier à l'action de l'hydrogène naissant (Glaser et Radziszewski) ;

Crum-Brown transforme directement l'acide formobenzoylique en acide phénylacétique au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore (1) ;

4° Dans l'oxydation de l'alcool phényléthylique normal par le mélange chromique (Radziszewski) :

$$C^4H^5(C^{12}H^5)O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^4H^3(C^{12}H^5)O^4;$$

5° Par réduction de l'acide phénylglycolique au moyen de la poudre de zinc (Spiegel) ;

6° Lorsqu'on fond l'acide atropique avec la potasse caustique (Kraut) :

$$C^{18}H^8O^4 + 2KHO^2 = C^2HKO^4 + C^{16}H^7KO^4 + H^2.$$

Avec le bichromate de potassium, on n'obtient que de l'acide carbonique et de l'acide benzoïque ;

7° En chauffant avec du cuivre, vers 190 degrés, un mélange d'éther monochloracétique et de benzine bromée et en saponifiant l'éther formé par la potasse alcoolique (Zincke) :

$$C^4H^4(C^4H^3ClO^4) + C^{12}H^5Br + Cu^2 = CuBr + CuCl + C^4H^4[C^4H^3(C^{12}H^5)O^4].$$

En traitant un mélange de benzine bromée et d'acide monochloracétique par l'argent ou le cuivre pulvérulent, Zincke n'a pu constater la formation d'un acide aromatique.

8° Salkowski a constaté la présence de l'acide α-toluique parmi les produits de putréfaction de la laine, de l'albumine du sang, de la matière cornée, putréfaction déterminée par la présence du suc pancréatique, ou mieux par du jus de viande putréfié contenant le *bacillus subtilis*.

Pour le préparer, Spiegel fait réagir, en proportions équimoléculaires, l'acide chlorhydrique sur un mélange de cyanure de potassium et d'essence d'amandes amères, ce qui fournit le nitrile de l'acide phénylglycolique, $C^{16}H^7AzO^2$:

$$C^{14}H^6O^2 + C^2AzH = C^{16}H^7AzO^2.$$

Chauffé à 130-140 degrés avec deux fois son volume d'acide chlorhydrique fumant, ce nitrile fournit, en quantité théorique, l'acide phénychloracétique :

$$C^{16}H^7AzO^2 + 2HCl + H^2O^2 = AzH^4Cl + C^{16}H^7ClO^4.$$

On réduit ce dérivé chloré au moyen du zinc et d'une solution ammoniacale (Spiegel).

Pour le préparer d'après la méthode de Cannizzaro, Mann dissout 60 parties

(1) Crum-Brown, *Proced. Roy. Soc. Edinb.*, V, 400.

de cyanure de potassium pur dans son poids d'eau, puis il ajoute 100 parties de chlorure de benzyle et 100 d'alcool; après trois heures de chauffe au bain-marie, on décante la couche supérieure et on la distille, de manière à recueillir ce qui passe vers 135 degrés; on fait ensuite bouillir ce produit avec 45 parties de potasse caustique additionnée de 25 parties d'eau, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque.

Il est préférable d'effectuer la saponification du nitrile à l'acide d'un acide. On opère alors ainsi qu'il suit :

On transforme le chlorure de benzyle en cyanure, de manière à recueillir le produit qui passe à 235 degrés. A 100 grammes de ce dernier, on ajoute 300 grammes d'un mélange formé de 3 volumes d'acide sulfurique concentré et de 2 volumes d'eau ; on chauffe avec précaution dans un ballon et on enlève du feu, dès que des bulles de vapeurs annoncent le commencement de la réaction; comme celle-ci est très vive, il convient d'adapter au ballon un large tube deux fois recourbé, pénétrant dans un flacon à deux tubulures contenant de l'eau à la surface de laquelle arrive le tube à dégagement, afin de recueillir le cyanure de benzyle passant à la distillation. L'autre tubulure porte un entonnoir plongeant dans l'eau et dont la portion évasée est munie d'une capsule de porcelaine, destinée à prévenir la projection du liquide.

Le vif mouvement d'ébullition étant passé, on chauffe pendant dix minutes environ pour terminer la réaction. On lave le produit obtenu à l'eau froide, laquelle prend une petite quantité d'acide phénylacétique qu'on peut lui enlever au moyen d'éther.

Le rendement est de 71 pour 100 de la quantité théorique. Avec 800 grammes de chlorure de benzyle, on obtient 615 grammes d'acide pur et 15 grammes environ de phénylacétamide (Stadel).

Si l'on a de l'acide vulpique à sa disposition, on le fait bouillir avec une solution saturée à chaud d'hydrate de baryum; la solution filtrée est précipitée par un courant d'air carbonique; on filtre, on concentre et on ajoute de l'acide chlorhydrique : l'acide phénylacétique, qui se précipite, est purifié par cristallisation dans l'eau (Möller et Strecker).

PROPRIÉTÉS.

L'acide phénylacétique cristallise en lamelles incolores, larges, minces, irisées, rappelant celles de l'acide benzoïque. Il fond à 76°,5 et bout à 265 degrés sous pression normale, à 144 degrés sous une pression de 18 millimètres (Berns et Anschütz). Sa densité à 4 degrés est égale à 1,228 (Schröder); elle est de 1,0778 à 83 degrés et de 1,0334 à 135 degrés; en fondant, il éprouve une dilatation considérable, car son coefficient de dilatation pour 1 degré est de 0,000825 entre 83 et 135 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante; par le refroidissement, il se sépare d'abord à l'état liquide, jusqu'à ce que la solution soit refroidie au-dessous du point de fusion. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

A l'électrolyse, la solution aqueuse concentrée donne au pôle négatif de

l'hydrogène, au pôle positif de l'acide carbonique et de l'oxygène; l'acide s'accumule au pôle positif et le soluté jaunit en répandant l'odeur de l'essence d'amandes amères. Avec une solution alcaline de phénylacétate de potassium, la solution devient acide au pôle positif, se colore en brun et répand l'odeur d'essence d'amandes amères (Slawik).

L'acide phénylacétique, en solution alcaline, est attaqué par l'ozone, avec formation d'eau, d'acide carbonique; il paraît se former, passagèrement, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide benzoïque (Slawik). Avec le permanganate alcalin, il y a production d'un carbonate et d'un benzoate (S.). Un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu engendre de l'essence d'amandes amères, ainsi que les acides carbonique, formique et benzoïque.

Vis-à-vis du brome et de l'acide azotique, il se comporte comme le toluène, en donnant des produits de substitution qui appartiennent à l'ortho et à la parasérie. Fait-on réagir le brome à une température de 230-240 degrés, il y a formation d'acide benzoïque, accompagné d'un peu d'anhydride diphénylmaléique, $C^{32}H^{10}O^{6}$ (Rügheimer), ou d'anhydride diphénylfumarique (Reimer).

Lorsqu'on le chauffe avec de la benzine et de la poudre de zinc, il fournit de l'*acide diphénylacétique*, ainsi qu'un acide encore plus complexe dont les cristaux fondent à 110 degrés (Symons et Zincke).

Dans l'organisme animal, l'acide phénylacétique se convertit en acide phénacéturique, homologue supérieur de l'acide hippurique, qui est éliminé par les urines, à la manière de ce dernier (Salkowski).

Les phénylacétates sont ordinairement très solubles, difficilement cristallisables.

Chauffé avec du benzaldéhyde et de l'anhydride acétique, l'*α-toluylate de sodium* engendre de l'acide phénylcinnamique, $C^{18}H^{7}(C^{12}H^{5})O^{4}$.

En faisant passer un courant d'oxyde de carbone sur un mélange d'éthylate de sodium et d'α-toluylate de sodium, chauffé vers 170 degrés, il se forme de nombreux produits, notamment les acides $C^{20}H^{10}O^{4}$ et $C^{28}H^{12}O^{4}$ (Schröder).

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{7}BaO^{4} + 3\,Aq$, cristallise en aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool; chauffé à 150 degrés, il perd une molécule d'eau (Guye).

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{7}CaO^{4} + 3\,Aq$, cristallise en aiguilles (Kraut). Desséché sous la cloche sulfurique, il ne retient qu'une molécule d'eau (Brown).

Le *sel d'argent* cristallise en lamelles anhydres.

Le *sel de plomb* a pour formule $C^{16}H^{7}PbO^{4} + Aq$ (Guye). Distillé avec du soufre, il donne du stilbène, $C^{14}H^{12}$, du thionessal, $C^{56}H^{20}S^{2}$ et du sulfure de tolallyle, $C^{56}H^{20}S^{4}$.

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}(C^{16}H^{8}O^{4})$, est un liquide bouillant à 220 degrés, ayant pour densité 1,044 à 16 degrés (Radziszewski).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{8}O^{4})$, bout à 226 degrés (R.), à 229 degrés (Hodgkinson); sa densité à 16 degrés est de 1,031 (R.), 1,0861 (H.).

L'*éther propylique*, $C^{6}H^{6}(C^{16}H^{8}O^{4})$, bout à 238 degrés et sa densité à 18 degrés est égale à 1,0142 (H.).

L'*éther isobutylique*, $C^8H^8(C^{16}H^8O^4)$, bout à 247 degrés (H.).

L'*éther benzylique*, $C^{14}H^6(C^{16}H^8O^4)$, bout à 317-319 degrés (Slawik); sa densité est de 1,101 (S.), de 1,0938 à 17 degrés (H.).

Le *chlorure phénylacétique*, $C^{16}H^7ClO^2$, se prépare en dissolvant 25 grammes d'acide phénylacétique dans le chloroforme et en ajoutant à la solution refroidie la quantité calculée de perchlorure de phosphore; on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, puis on distille dans le vide.

Liquide incolore, réfringent, ayant une densité de 1,16817 à 20 degrés, passant à 95°,5 sous une pression de 12 millimètres (Anschütz et Berns).

L'*anhydride phénylacétique*, $C^{16}H^6O^2(C^{16}H^8O^4)$, en atomes :

$$C^{16}H^{14}O^3 = (C^6H^5.CH^2.CO)^2O,$$

se prépare en décomposant le phénylacétate d'argent par une dissolution éthérée de chlorure phénylacétique; on achève la réaction en chauffant pendant quelques heures le mélange dans un appareil à reflux :

$$C^{16}H^7AgO^4 + C^{16}H^7ClO^2 = AgCl + C^{16}H^6O^2(C^{16}H^8O^4).$$

On filtre et on évapore sous une cloche, en présence de la paraffine, ce qui fournit des cristaux incolores, qu'on purifie par dissolution dans la benzine et précipitation par l'éther de pétrole.

L'anhydride phénylacétique, dont les propriétés se rapprochent de celles de l'anhydride acétique plutôt que de celles de l'anhydride benzoïque, fond à 75°,5; il se combine aisément à l'eau pour reproduire son générateur (Anschütz et Berns).

Produits de substitution de l'acide phénylacétique.

Acide p-chlorophénylacétique.

Équiv... $C^{16}H^7ClO^4 = C^4H^3(C^{12}H^4Cl)O^4$.
Atom... $C^8H^7ClO^2 = C^6H^4Cl.CH^2.CO^2H$.

Lorsqu'on chauffe le chlorure de benzyle chloré avec du cyanure de potassium, on obtient un nitrile que la potasse transforme en acide p-chloro-α-toluique. La réaction s'effectue, en présence de l'alcool, dans des tubes scellés qu'on chauffe à 120 degrés pendant cinq à six heures. Après avoir chassé l'alcool, il reste une huile foncée qu'on fait bouillir avec une dissolution concentrée de potasse caustique; l'acide chlorhydrique sépare du produit un liquide huileux qui se concrète par le refroidissement et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau (Neuhof).

L'acide p-chlorophénylacétique prend encore naissance, suivant Radzis-

zewski, lorsqu'on soumet à l'action du chlore et des rayons solaires l'acide α-toluique.

L'acide p-chlorophénylacétique cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 103-104 degrés (Field, Jackson), à 105-106 degrés (Schotten), très solubles dans la benzine, l'eau, l'alcool et éther.

Ses sels sont également solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6ClNaO^4$, cristallise dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^6ClAgO^4$, est un précipité blanc, caillebotté, peu soluble dans l'eau (N.).

Acide phénylchloracétique.

Équiv... $C^{16}H^7ClO^4 = C^4H^2Cl(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^8H^7ClO^2 = C^6H^5.CHCl.CO^2H$.

Il a été obtenu par Radziszewski en faisant agir à 140 degrés, en tubes scellés, l'acide chlorhydrique sur l'acide formobenzoylique. Suivant Priebs, le phénylnitro-éthylène se dédouble en hydroxylamine et en acide phénylchloracétique lorsqu'on chauffe ce carbure à 100 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant :

$$C^{16}H^7(AzO^4) + HCl + H^2O^2 = AzH^3O^2 + C^{16}H^7ClO^4.$$

Pour le préparer, on chauffe à 130-140 degrés le nitrile de l'acide phénylglycolique avec deux fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, saturé à zéro; on extrait ensuite l'acide au moyen de l'éther (Spiegel). Pour le purifier, V. Meyer prépare le sel sodique, qu'il décompose par de l'acide sulfurique et de l'éther.

Il cristallise en tablettes rhomboïdales, tronquées sur les sommets aigus, fusibles à 76 degrés, peu solubles dans l'eau froide et la ligroïne, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (R.).

L'amalgame de sodium le transforme en acide α-toluique; il en est de même avec l'ammoniaque et la limaille de zinc.

Bouilli avec une lessive alcaline, il régénère l'acide formobenzoylique; avec la phénylhydrazine, il donne la benzylidène-phénylhydrazine, fusible à 152°,5 (Reissert) :

$$C^{16}H^7ClO^4 + 2C^{12}H^8Az^2 = C^2H^2O^4 + C^{12}H^8Az^2HCl + C^{14}H^4(C^{12}H^8Az^2).$$

Le même corps prend naissance lorsqu'on fait réagir à la température ordinaire la cyanhydrine de l'aldéhyde benzoïque sur une dissolution alcoolique de phénylhydrazine (R.).

Les phénylchloracétates sont peu stables.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{16}H^7ClO^4)$, est un liquide huileux, bouillant à 248 degrés (R. Meyer et Boner).

Acide phényldichloracétique.

Équiv... $C^{16}H^6Cl^2O^4 = C^4HCl^2(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^8H^6Cl^2O^2 = C^6H^5.CCl^2.CO^2H$.

Obtenu par Radziszewski en faisant réagir à chaud, et sous l'influence des rayons solaires, le chlore sur l'acide monochloré. Son éther éthylique prend naissance lorsqu'on traite l'acide phénylglyoxylique par le perchlorure de phosphore en présence de l'alcool (Claisen) :

$$C^4H^4(C^{16}H^6O^6) + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^4H^4(C^{16}H^6Cl^2O^4),$$

réaction comparable à la transformation de l'acide pyruvique en éther α-dichloropropionique dans les mêmes conditions ; cet éther, qui distille à 263-266 degrés, est immédiatement saponifié par la potasse alcoolique (C.).

L'acide phényldichloracétique cristallise en tables quadrangulaires, fusibles à 55 degrés (C.), à 69 degrés (R.). Traité d'abord par la potasse, puis par l'acide chromique, il donne de l'acide benzoïque (R.).

Acides bromo-α-toluyliques.

Équiv... $C^{16}H^7BrO^4 = C^4H^3(C^{12}H^4Br)O^4$.
Atom... $C^8H^7BrO^2 = C^6H^4Br.CH^2.CO^2H$.

1° *Acide ortho* ($CO^2H : Br = 1.2$). — Il prend naissance, en même temps que son isomère *para*, lorsqu'on attaque l'acide α-toluylique par le brome et l'oxyde mercurique (1). On opère la séparation au moyen des sels de baryum, celui de l'acide *para* étant moins soluble dans l'eau. Le nitrile correspondant a été préparé par Jackson et White en transformant en cyanure l'o-bromure de bromobenzyle, qu'on obtient par l'action du brome sur le bromotoluène bouillant.

L'acide α-toluylique bromé cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles monocliniques, ou sous forme de houppes brillantes, aplaties, fusibles à 102-103°,5 (J. W.), à 103-104 degrés (B.), très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, peu solubles dans la ligroïne froide. Le permanganate de potassium le transforme en acide o-bromobenzoïque.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6CaBrO^4$, cristallise en aiguilles rayonnées, qui ne retiennent pas d'eau de cristallisation.

Le *sel de baryum* ne paraît pas susceptible de cristalliser ; il se concrète sous forme d'une masse gommeuse.

Le *sel d'argent* est un précipité cristallin, formé de petites aiguilles.

2° *Acide méta* ($CO^2H : Br = 1.3$). — Il a été obtenu par Gabriel en traitant par l'éther nitreux l'acide m-bromo-p-amido-α-toluylique. Jackson et White

(1) Bedson, *Journ. of the chem. Soc. of London*, XXXVII, 94.

ont préparé le nitrile correspondant au moyen du cyanure de potassium et du bromure de m-bromobenzoyle.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles asbestoïdes, fusibles à 97 degrés (J. et W.), à 100 degrés (G.). Il doit donner par oxydation l'acide m-bromobenzoïque.

3° *Acide para* ($CO^2H : Br = 1.4$). — On l'obtient directement avec le brome et l'acide libre (Radziszewski, Redson), mais il est accompagné de l'isomère *ortho*. Jackson et Lovery chauffent à l'ébullition avec de la potasse alcoolique, ou en tubes scellés à 100 degrés, avec de l'acide chlorhydrique, le cyanure de p-bromobenzyle, $C^{16}H^6BrAz$.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 114 degrés, sublimables à une température plus élevée en petites tablettes. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Oxydé par le mélange chromique, il donne de l'acide p-bromobenzoïque (J. et L.).

Le *sel de calcium* est en mamelons très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* se dépose sous forme de cristaux opaques, solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est un précipité floconneux, d'un vert foncé, insoluble dans l'eau froide.

Le *sel d'argent* est un précipité caséeux, insoluble, qui noircit déjà vers 60 degrés.

Le *nitrile* ou *cyanure de p-bromobenzyle*, $C^{16}H^6BrAz$, cristallise en octaèdres orthorhombiques, fusibles à 47 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone (J. et L.).

Acide phénylbromacétique.

Équiv... $C^{16}H^7BrO^4 = C^4H^2Br(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^8H^7BrO^2 = C^6H^5.CHBr.CO^2H$.

Il a été préparé par Glaser et Radziszewski au moyen de l'acide formobenzoylique et d'une solution concentrée d'acide bromhydrique; après plusieurs jours de contact, l'acide bromé se sépare sous forme de gouttelettes; la réaction s'accomplit en une heure, à une température de 120-130 degrés :

$$C^{16}H^6(H^2O^2)O^4 + HBr = H^2O^2 + C^{16}H^6(HBr)O^4.$$

On lave le produit à l'eau et on le purifie par cristallisation.

On l'obtient encore en chauffant à 150 degrés du brome et de l'acide α-toluylique (R.).

Il cristallise dans le sulfure de carbone en gros prismes monocliniques, fusibles à 83-84 degrés. L'amalgame de sodium le transforme en acide α-toluique. Il est vivement attaqué à chaud par la potasse avec formation d'acide phényléthylglycolique; avec une lessive de soude, on obtient l'acide

phénylglycolique. Traité par une solution alcoolique de cyanure de potassium, l'éther phénylbromacétique donne l'éther dibenzyldicarbonique.

Acide dibromo-α-toluylique.

Équiv... $C^{16}H^6Br^2O^4 = C^4H^3(C^{12}H^3Br^2)O^4$.
Atom... $C^8H^6Br^2O^2 = C^6H^3Br^2.CH^2.CO^2H$.

Il se forme en petite quantité, suivant Bedson, lorsqu'on abandonne pendant plusieurs mois au soleil l'acide bromo-α-toluylique brut avec du brome (1).

Acides iodo-α-toluyliques.

Équiv... $C^{16}H^7IO^4 = C^4H^3(C^{12}H^4I)O^4$.
Atom... $C^8H^7IO^2 = C^6H^4I.CH^2.CO^2H$.

1° *Acide ortho.* — On ajoute du brome à l'o-iodobenzyle, ce qui fournit un dérivé bromé qu'on transforme en nitrile avec une solution alcoolique bouillante de cyanure de potassium. Précipité par l'eau, ce nitrile est chauffé pendant quatre heures à 125 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant.

L'acide o-iodo-α-toluylique cristallise en fines aiguilles, fusibles vers 96 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la ligroïne.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, caséeux, peu soluble dans l'eau (Mabery et Robinson).

2° *Acide para.* — Obtenu par Mabery et Jackson en saponifiant à 100 degrés le nitrile correspondant avec de l'acide chlorhydrique fumant.

Il cristallise dans l'eau en lamelles étroites, fusibles à 135 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Le mélange chromique le transforme en acide p-iodobenzoïque.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6IBaO^4 + H^2O^2$, est en petites aiguilles, très solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité floconneux, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles brillantes.

Le *nitrile*, $C^{16}H^6IAz$, en atomes :

$$C^8H^6IAz = C^6H^4I.CH^2.CAz,$$

qu'on prépare au moyen du cyanure de potassium et du bromure de p-iodobenzyle, cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 50°,5, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

(1) Bedson, *loc. cit.*, 97.

Acide isonitrosophénylacétique.

Équiv... $C^{16}H^{7}AzO^{6} = C^{16}H^{7}(AzO^{2})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{7}AzO^{3} = C^{6}H^{5}.C(H.AzO).CO^{2}H$.

On abandonne pendant deux jours une solution de phénylglyoxylate de sodium additionnée d'une solution alcaline d'hydroxylamine ; on acidifie par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther ; à l'évaporation, il reste un résidu qu'on presse et qu'on fait cristalliser dans l'éther (Ad. Müller) :

$$C^{16}H^{6}O^{6} + AzH^{3}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{16}H^{7}AzO^{6}.$$

Il est en cristaux fusibles à 127-128 degrés, assez solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'hydroxylamine et de l'acide phénylglyoxylique.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit principalement de l'acide phénylamidoacétique, fusible à 255-256 degrés (M.).

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^{7}AzO^{6} + H^{2}O^{2}$, se dépose en cristaux très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $2(C^{16}H^{6}BaAzO^{6}) = 3Aq$, cristallise en petites aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, pulvérulent.

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}(C^{16}H^{7}AzO^{6})$, qu'on prépare au moyen du sel d'argent et de l'éther méthyliodhydrique, cristallise dans l'eau chaude en lamelles fusibles à 138-139 degrés, non distillables, solubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Traité par l'éthylate de sodium et l'éther méthyliodhydrique, il donne un éther diméthylique, qui cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 55-56 degrés, insolubles dans l'eau et les alcalis, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

ACIDES NITRO-α-TOLUYLIQUES.

Équiv... $C^{16}H^{7}AzO^{8} = C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{7}AzO^{4} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CH^{2}.CO^{2}H$.

1° *Acide ortho* ($CO^{2}H : AzO^{2} = 1.2$). — Il a été obtenu en 1869 par Radziszewski en faisant réagir à froid l'acide nitrique fumant sur l'acide α-toluylique, mais il est accompagné de l'*acide para*, qui se forme même en plus grande proportion ; on opère la séparation au moyen des sels de baryum, celui de l'acide para étant beaucoup moins soluble dans l'eau.

Le nitrile se prépare en faisant réagir le cyanure de potassium sur le chlorure o-nitrobenzylique (Gabriel et Borgmann).

Suivant Salkowski, lorsqu'on ajoute à 1 partie de cyanure de benzyle, 5 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,5, il se forme surtout le dérivé paranitré, accompagné de ses deux isomères ; on les sépare par cristallisations fractionnées dans l'acide acétique : le *dérivé para* se dépose d'abord, puis l'*ortho*, et le

méta en dernier lieu. Chacun d'eux donne, à la saponification par l'acide chlorhydrique, les acides nitrés correspondants.

L'acide o-nitro-α-toluylique cristallise dans l'alcool en tablettes monocliniques, fusibles à 138 degrés (Bedson), à 141 degrés (S.); il est plus soluble que l'acide para. Par oxydation, il se transforme en acide o-nitrobenzoïque.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6Ba(AzO^4)O^4+H^2O^2$, cristallise en écailles, qui se décomposent au-dessus de 100 degrés (B.).

2° *Acide méta* ($CO^2H : AzO^2=1.3$). — On prépare d'abord son nitrile en faisant bouillir, pendant deux heures, 3 parties de m-nitrobenzyle chloré avec 1 partie de cyanure de potassium dissous dans son poids d'eau ; on saponifie ensuite au moyen de l'acide chlorhydrique fumant.

Il cristallise en aiguilles minces, fusibles à 117 degrés (G. et B.), à 129 degrés (Salkowski).

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^6Ag(AzO^4)O^4$, se prépare en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution du sel d'ammonium. Il cristallise en cristaux soyeux, anhydres.

3° *Acide para* ($CO^2H : AzO^2=1.4$). — Il a été obtenu par Radziszewski en nitrant directement l'acide α-toluylique.

Pour le préparer, on dissout 1 partie d'acide α-toluylique dans 10 parties d'acide nitrique fumant, on ajoute 4 volumes d'eau et on concentre lentement au bain-marie. L'acide nitré est transformé en éther éthylique, qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne ; on saponifie ensuite par une lessive de soude (Maxwell).

On peut aussi saponifier le nitrile correspondant avec 10 parties d'acide chlorhydrique fumant ; il suffit d'une ébullition d'une vingtaine de minutes pour opérer la saponification (Gabriel).

Il cristallise en longues aiguilles, soyeuses, fusibles 151°,5-152 degrés (M.), peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le mélange chromique le transforme en acide p-benzoïque ; l'étain et l'acide chlorhydrique, en acide p-amidophénylacétique.

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^6Na(AzO^4)+2H^2O^2$, cristallise dans l'alcool faible en tables jaunâtres, quadrangulaires (R.).

Le *sel de baryum* est en aiguilles jaunes, très solubles dans l'eau. Il retient 100 équivalents d'eau et il en perd 5 sous la cloche sulfurique (B.).

Le *sel de zinc* est un sel acide qui cristallise en grosses aiguilles avec un équivalent d'eau de cristallisation (M.).

Le *sel d'argent* est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude. Il cristallise en fines aiguilles, anhydres, sensiblement incolores.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2[C^{16}H^7(AzO^4)O^4]$, fond à 54 degrés. Il prend une belle coloration violette avec une lessive de soude.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{16}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise en fines paillettes ou en écailles minces, fusibles à 65-66 degrés. Il se colore aussi en violet au contact de la potasse alcoolique.

Acide dinitro-α-toluylique.

Équiv... $C^{16}H^{6}Az^{2}O^{12} = C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{6}Az^{2}O^{6} = C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

$(CH^{2} : AzO^{2} : AzO^{2} = 1.2.4)$.

Il a été preparé en 1869 par Radziszewski en faisant réagir sur l'acide p-nitré un mélange d'acides azotique et sulfurique. Il se forme encore lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu l'éther dinitrophénylacétoacétique (Heckmann). Dans cette réaction, il se dégage de l'acide carbonique et il passe de l'o-m-dinitrotoluine, tandis que le résidu, après une longue ébullition, renferme l'acide dinitré.

Pour le préparer, on ajoute lentement 50 grammes d'acide α-toluylique dans 300 grammes d'acide nitrique froid, puis on additionne le liquide de 300 grammes d'acide sulfurique; après dix minutes, on verse le tout dans dix fois son volume d'eau froide. On purifie le précipité par cristallisation dans l'eau chaude (Gabriel et Meyer).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles minces, fusibles à 160 degrés (R.), groupées symétriquement.

Ses sels alcalins, qui sont peu stables, se décomposent lentement à froid, et rapidement à l'ébullition en carbonate et en (a-)m-dinitrotoluène fusible à 71 degrés :

$$C^{16}H^{5}K(AzO^{4})^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{2}HKO^{6} + C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}.$$

Tandis que le sufhydrate d'ammoniaque le transforme en acide o-nitro-p-amido-α-toluylique, le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique le convertit en p-amido-oxindol, et l'amalgame de sodium en un produit noir et en ammoniaque (H.).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}]$, cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 35 degrés (G. et M.).

Acides bromonitrotoluyliques.

Équiv... $C^{16}H^{6}BrAzO^{8} = C^{16}H^{6}Br(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{6}BrAzO^{4} = C^{6}H^{3}Br(AzO^{2}).CH^{2}.CO^{2}H$.

1° *Acide p-bromo-o-nitro-α-toluylique* $(CH^{2} : AzO^{2} : Br = 1.2.4)$. — Il prend naissance, en même temps que le dérivé m-nitré, lorsqu'on dissout l'acide p-bromo-α-toluylique dans l'acide nitrique fumant : en ajoutant à chaud un mélange formé de 2 volumes d'alcool et 1 volume d'eau, l'acide o-nitré se dépose en cristaux ; l'eau mère contient l'autre isomère, qu'on purifie en passant par le sel de baryum (Bedson).

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{6}Br(AzO^{4})O^{4} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles jaunes.

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}[C^{16}H^{6}BrAzO^{4})O^{4}]$, est en aiguilles jaunes, fusibles à 66-68 degrés.

2° *Acide p-bromo-m-nitro-α-toluylique* ($CH^2 : AzO^2 : Br = 1.3.4$). — Il cristallise dans l'eau en aiguilles plates, d'un jaune foncé, fondant à 113-114 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude. Oxydé par le mélange chromique, il se transforme en acide p-bromo-m-nitrobenzoïque, fusible à 198 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^5BaBr(AzO^4)O^4 + Aq$, cristallise en tables ou en aiguilles jaunes (B.).

L'*éther méthylique* cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 40-41 degrés (B.).

L'*éther éthylique* est liquide à la température ordinaire (B.).

3° *Acide o-bromonitro-α-toluylique* (?). — Il prend naissance, suivant Bedson, lorsqu'on nitre directement l'acide bromo-α-toluylique ; en versant le produit de la nitration dans l'eau, les acides p-bromonitro-α-toluyliques se précipitent ; le chloroforme enlève à l'eau mère un acide bromonitré, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique glacial.

Il cristallise en petits prismes ou en aiguilles fusibles à 162 degrés.

II

ACIDE ORTHOTOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^4 = C^{14}H^5(C^2H^3)O^4$.
Atom... $C^8H^8O^2 = CH^3.C^6H^4.CO^2H$.

($CO^2H : CH^3 = 1.2$).

Syn. — *Acide o-toluylique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il a été préparé par Fittig et Bieber en oxydant l'o-xylène au moyen de l'acide azotique étendu.

Il se forme, en outre, dans les circonstances suivantes :

1° En traitant l'o-iodotoluène, dérivé de l'o-toluidine, par la méthode de Wurtz, c'est-à-dire par l'amalgame de sodium et l'éther chloroxycarbonique, ce qui fournit l'éther éthylorthotoluique (Kékulé) ;

2° Lorsqu'on fait bouillir, au réfrigérant ascendant, le phtalide avec du phosphore et de l'acide iodhydrique (Hessert) :

$$C^{16}H^6O^4 + H^2 = C^{16}H^8O^4 ;$$

3° Lorsqu'on chauffe en tubes scellés 1 partie de cantharène avec 10 parties d'eau et 5 parties d'acide azotique concentré (Piccard) :

$$C^{16}H^{12} + 4O^2 = 2H^2O^2 + C^{16}H^8O^4.$$

Le carbure se comporte ici comme un hydrure d'o-xylène ;

4° Lorsqu'on distille avec du cyanure de potassium l'acide o-toluène-sulfoné, ce qui fournit le nitrile o-toluique (Ramsay et Fittig). On obtient encore le même nitrile, qu'on transforme ensuite en acide o-toluique au moyen de la potasse alcoolique ou de l'acide chlorhydrique fumant :

1° En chauffant avec la poudre de zinc l'essence de moutarde o-tolylique, $C^{14}H^6(C^2AzS,HS)$ (Weith) :

$$C^{14}H^6(C^2AzS,SH) + Cu^2 = 2CuS + C^{16}H^7Az.$$
$$C^{16}H^7Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{16}H^8O^4.$$

L'isonitrile-o-toluique, qui doit prendre ici naissance, se transforme d'ailleurs directement par la chaleur en son isomère (Weith);

2° En faisant réagir, vers 350 degrés, le cyanure d'argent sur l'o-iodotoluène. La réaction est assez nette, car le rendement peut s'élever jusqu'à 33 pour 100 de la quantité théorique (Merz et Weith) :

$$C^{14}H^7I + C^2AzAg = AgI + C^{16}H^7Az;$$

3° En attaquant par le cyanure de potassium le phosphate tri-o-crésylique (Heim) :

$$3C^{14}H^6(PhH^3O^8) + 3C^2AzK = PhK^3O^8 + C^{16}H^7Az.$$

Si on chauffe le mélange dans un ballon, de manière à fractionner et à distiller le nitrile au fur et à mesure de sa formation, le rendement peut atteindre 25 pour 100.

Pour préparer l'acide o-toluique, on prend pour point de départ l'o-toluidine ou le phtalide.

On transforme l'o-toluidine en nitrile o-toluique, qu'on saponifie à l'ébullition par l'acide sulfurique (Cahn).

On chauffe dans un courant d'acide carbonique le phtalide avec son poids d'acide iodhydrique fumant et du phosphore rouge. L'acide est purifié en passant par le sel sodique.

PROPRIÉTÉS.

L'acide o-toluique cristallise en longs cristaux aciculaires, transparents, fusibles à 102 degrés, volatils dans la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

La solution chromique le détruit complètement ; toutefois, le permanganate de potassium, en solution alcaline, ainsi que l'acide azotique étendu, le change régulièrement en acide phtalique :

$$C^{16}H^8O^4 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{16}H^6O^8.$$

Si on n'obtient pas ce résultat avec l'acide chromique, c'est que l'acide phtalique d'abord formé est rapidement détruit par le réactif (Weith).

L'*anhydride o-toluique*, $C^{16}H^{6}O^{2}(C^{16}H^{8}O^{4})$, prend naissance par l'action de l'oxychlorure de phosphore (1 mol.) sur le sel de sodium (6 mol.). Il fond à 36-38 degrés et distille au-dessus de 325 degrés (Racine).

En chauffant pendant deux heures à 140 degrés un mélange d'acide o-toluique d'eau et de brome (1 mol.), on obtient l'acide monobromé de Jacobsen et Wierss, accompagné de bromophtalide, qu'on sépare au moyen de carbonate de sodium qui ne dissout que l'acide.

Le *bromophtalide*, fusible à 99 degrés, donne par oxydation l'acide α-bromophtalique.

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^{7}NaO^{4}+2H^{2}O^{2}$, cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 227-228 degrés (Racine).

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{7}CaO^{4}+H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles fines, dendritiques, plus solubles dans l'eau que le sel correspondant de la parasérie, propriété qu'on utilise pour séparer les acides ortho et paratoluiques ; par contre, il est fort peu soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{7}BaO^{4}+H^{2}O^{2}$, cristallise en petites aiguilles, assez solubles dans l'eau (Fittig et Ramsay).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{8}O^{4})$, bout à 219°,5 centigrades, sous la pression de 713 millimètres (Ador et Rilliet).

Le *chlorure*, $C^{16}H^{7}ClO^{2}$, bout à 211 degrés, sous la pression de 733 millimètres (A. et R.).

L'*anhydride*, $C^{16}H^{6}O^{2}(C^{16}H^{8}O^{4})$, en atomes :

$$C^{32}H^{14}O^{6} = (CH^{3}.C^{6}H^{4}.CO)^{2}O,$$

cristallise dans l'éther ou dans la benzine en prismes fusibles à 36-38 degrés, bouillant au-dessus de 325 degrés (Racine).

Produits de substitution de l'acide o-toluique.

ACIDES CHLOROTOLUIQUES.

Équiv... $C^{16}H^{7}ClO^{4}$.
Atom... $CH^{3}.C^{6}H^{3}Cl.CO^{2}H$.

1° *Acide (a-)m-chlorotoluique.*

($CO^{2}H : CH^{3} : Cl = 1.2.5$).

Il prend naissance, en même temps que le dérivé *para*, lorsqu'on fait bouillir le chloro-o-xylène correspondant avec de l'acide azotique d'une densité de 1,2.

On passe par les sels calciques, celui de l'acide (a-) étant très peu soluble dans l'eau (Krüger).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles compactes, fusibles à 166 degrés. La

potasse fondante le transforme en acide (a-)o-méthyl-m-oxybenzoïque, $C^{16}H^8O^6$; avec le permanganate de potassium, il donne de l'acide α-chlorophtalique.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6CaClO^4 + H^2O^2$, cristallise en prismes courts, peu solubles dans l'eau, même à chaud (K.).

2° *Acide v-m-chlorotoluique*.

$(CO^2H : CH^3 : Cl = 1.2.3)$.

Obtenu par Krüger en faisant bouillir avec de l'acide azotique étendu le (v-)m-chloro-xylol (1.2.3).

Il cristallise en aiguilles très solubles dans l'alcool, fusibles à 154 degrés.

Le permanganate le transforme par oxydation en acide m-chlorophtalique.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6CaClO^4 + H^2O^2$, cristallise en longs prismes peu solubles, même dans l'eau bouillante.

3° *Acide p-chlorotoluique*.

$(CO^2H : CH^3 : Cl = 1.2.4)$.

Le sel de calcium de cet acide reste dans les eaux mères de la préparation de l'acide (a-)m; il s'y dépose par concentration et par refroidissement en petits groupes arrondis, retenant trois équivalents d'eau de cristallisation.

L'acide libre cristallise en prismes fusibles à 130 degrés. La potasse fondante le transforme en acide o-méthyl-p-oxybenzoïque.

ACIDES BROMOTOLUIQUES.

Équiv... $C^{16}H^7BrO^4$.
Atom... $C^8H^7BrO^2 = CH^3.C^6H^3Br.CO^2H$.

1° *Acide a-m ou p-bromotoluique*.

$[CO^2H : CH^3 : Br = 1.2.5$ (ou . 4?)$]$.

Il a été obtenu par Jacobsen en faisant bouillir pendant longtemps avec de l'acide azotique étendu au 1/5 l'α-bromo-o-xylène, ou en attaquant directement l'acide par le brome, en présence de l'eau (Racine).

Ce dérivé, qui est à peine soluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau chaude, cristallise en très petites aiguilles fusibles à 174-176 degrés; l'alcool chaud le dépose sous forme d'aiguilles étoilées. La potasse caustique en fusion le transforme en acide (a-)o-méthyl-m-oxybenzoïque :

$(CO^2H : CH^3 : OH = 1.2.5)$.

Le *sel calcique*, $C^{16}H^{6}BrCaO^{4}+H^{2}O^{2}$, cristallise en petits prismes, peu solubles dans l'eau.

2° *Acide (a-)m-bromotoluique.*

[$CO^{2}H : CH^{3} : Br = 1.2.5$ (?)].

Traité par le brome, l'o-éthyltoluène donne un dérivé bromé qui bout à 221 degrés. Ce dérivé monobromé, chauffé en vase clos à 190-200 degrés, avec de l'acide azotique d'une densité de 1, 1, fournit un acide o-bromotoluique fusible à 118 degrés.

Il cristallise en fines aiguilles, solubles dans l'alcool, dans l'eau bouillante et dans l'alcool (Claus et Pieszcek).

3° *Acide p-bromotoluique.*

($CO^{2}H : CH^{3} : Br = 1.2.4$).

En partant de la bromo-o-toluidine, fusible à 57 degrés, Nourrisson a obtenu, par la réaction de Sandmeyer, le bromo-o-tolunitrile, $C^{16}H^{6}BrAz$. En chauffant, pendant deux ou trois heures, 40 grammes de ce nitrile avec 150 centimètres cubes d'eau et 300 grammes d'acide sulfurique concentré, on obtient un acide bromé, soluble dans les alcalis, précipitable par l'acide chlorhydrique; on le purifie par cristallisation dans l'alcool. C'est l'acide bromo-o-toluylique de Nourrisson ($CH^{3} : CO^{2}H : Br = 1.2.5$).

Il est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, sublimable en aiguilles. Séché à 110 degrés, il fond à 187 degrés. Oxydé par le permanganate, en solution alcaline, il fournit l'acide β-bromophtalique ($CO^{2}H : CO^{2}H : Br = 1.2.5$), qui fond à 168 degrés et fournit par distillation un anhydride bouillant à 297-301 degrés, fusible à 102-104 degrés et sublimable en aiguilles fusibles à 106-108 degrés.

4° *Acide (v-)o-bromotoluique.*

($CO^{2}H : CH^{3} : Br = 1.2.6$).

On fait réagir le brome en excès sur l'acide toluique, on laisse reposer pendant vingt-quatre heures et on évapore à chaud; malgré ces précautions, la bromuration n'est jamais complète. On sépare l'acide bromé par des cristallisations répétées du sel de calcium ou de baryum; on achève la purification en dissolvant l'acide dans l'éther et en précipitant par fractions avec la ligroïne, l'acide non bromé restant dans les eaux mères (Jacobsen et Wierss).

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 167 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, presque insolubles dans la ligroïne et dans l'eau froide, notablement dans l'eau chaude, volatilisables dans la vapeur d'eau. Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en acide o-oxy-o-toluylique (1). L'acide nitrique étendu donne l'acide bromophtalique fusible à 157 degrés.

(1) Racine, *Liebig's Ann. der Chemie und Pharm.*, CCXXXIX, 74.

Le *sel de potassium* est incristallisable.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6BaCaO^4 + 5Aq$, se dépose sous forme de croûtes cristallines, rayonnées.

Le *sel de baryum*, $CHBaBrO^4 + 5Aq$, est en lamelles, mélangées de mamelons, solubles dans l'eau. Il paraît exister un autre sel à un équivalent d'eau, beaucoup moins soluble.

L'éther méthylique, $C^2H^2(C^{16}H^7BrO^4)$, cristallise dans l'alcool en lamelles qui fondent à 44-46 degrés (Racine).

ACIDES NITROTOLUIQUES.

Équiv... $C^{16}H^7AzO^8 = C^{16}H^7(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^8H^7AzO^4 = CH^3.C^6H^3(AzO^2).CO^2H$.

1° *Acide α [ou (a-)m-nitrotoluique].*

$(CO^2H : CH^3 : AzO^2 = 1.2.5)$.

Il prend naissance, en même temps que l'isomère β, lorsqu'on nitre l'acide o-toluique.

Suivant Jacobsen et Wierss, lorsqu'on nitre l'acide o-toluique à froid avec l'acide nitrique fumant, ou lorsqu'on le chauffe au bain-marie avec un acide d'une densité de 1,4, il se forme un mélange de deux isomères mononitrés, qu'on isole par des cristallisations répétées dans l'alcool faible. L'acide fusible à 179 degrés se sépare en premier lieu, l'acide fusible à 145 degrés restant dans les eaux mères (Jacobsen).

L'acide α, qui est soluble dans l'alcool, fond à 179 degrés; il se volatilise difficilement dans la vapeur d'eau. Ses sels sont très solubles et cristallisables. Le chlorure d'étain le transforme en acide (a-)m-amidotoluylique.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^6K(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, cristallise en longue aiguilles

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6Ca(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6Ba(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, est en fines aiguilles, également très solubles.

2° *Acide β [ou (v-)m-nitrotoluique].*

$(CO^2H : CH^3 : AzO^2 = 1.2.3)$.

Il se forme en même temps que le précédent et présente des propriétés analogues.

Il cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles, fusibles à 145 degrés, peu volatiles dans la vapeur d'eau; il est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que l'acide α; il est même très soluble dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{6}Ca(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, se dépose sous forme de croûtes cristallines.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{6}Ba(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, est en fines aiguilles, solubles dans l'eau.

3° *Acide* γ *(ou p-nitrotoluique).*

$(CO^{2}H : CH^{3} : AzO^{2} : AzO^{2} = 1.2.4).$

Il prend naissance, à côté de l'isomère α, lorsqu'on fait bouillir pendant deux jours, 25 grammes d'(α-)o-nitroxylène dans 500 centimètres cubes d'eau additionnés de 250 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1,4. On passe par les sels de baryum, qui se déposent, il est vrai, simultanément, mais avec des formes cristallines différentes, ce qui permet d'opérer une séparation mécanique.

Il cristallise dans l'eau en prismes aplatis, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Il fond à 152 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{6}Ba(AzO^{4})O^{4} + 5\,Aq$, cristallise en grands prismes translucides, solubles dans l'eau (J.).

Acide dinitrotoluique.

Équiv... $C^{16}H^{6}Az^{2}O^{12} = C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{6}Az^{2}O^{6} = CH^{3}.C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{2}.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : CH^{3} : AzO^{2} = 1.2.4.6).$

On abandonne, pendant vingt-quatre heures, l'acide α ou β dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant; on précipite ensuite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante.

Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 206 degrés, assez solubles dans l'eau chaude.

L'acide azotique étendu l'oxyde vers 170 degrés et le transforme en acide dinitrophtalique $(CO^{2}H : CO^{2}H : AzO^{2} : AzO^{2} = 1.2.4.6)$.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{5}(AzO^{4})^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}$, est très soluble dans l'eau (Racine).

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}[C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}]$, cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 73-74 degrés (R.).

ACIDES SULFONÉS.

Acide m-sulfo-o-toluique.

Équiv... $C^{16}H^8O^4.S^2O^6$.
Atom... $C^8H^8SO^5 = CH^3.C^6H^3(SO^3H).CO^2H$.

$(CO^2H : CH^3 : SO^3H = 1.2.3)$.

On chauffe pendant deux ou trois heures, vers 160 degrés, 1 partie d'acide orthotoluique avec 5 parties d'acide sulfurique; on ajoute une petite quantité d'eau et on refroidit à zéro; l'acide cristallise en partie par le refroidissement.

Il est très soluble dans l'eau. Fondu avec la potasse caustique, il donne le même acide oxytoluique que celui qu'on prépare avec l'acide α-nitré, l'acide (v-)m-oxy-o-toluique.

Le *sel de baryum* cristallise en aiguilles microscopiques, assez solubles dans l'eau (Jacobsen et Wierss).

On chauffe à 170 degrés l'acide o-toluique avec 4 parties d'acide pyrosulfurique. En ajoutant avec précaution de la glace, l'acide sulfoné se sépare en partie sous forme d'aiguilles, très solubles dans l'eau.

Acide disulfotoluique.

Équiv... $C^{16}H^8O^4.S^4O^{12}$.
Atom... $C^8H^8S^2O^8 = CH^3.C^6H^2(SO^3H)^2.CO^2H$.

Il cristallise en aiguilles microscopiques. Fondu avec la potasse caustique, il engendre l'*acide créorsellique*, $C^{16}H^8O^8$, en atomes :

$$C^8H^8O^4 = C^6H^2OH.OH.CH^3.CO^2H.$$

Ses sels sont très solubles et incristallisables (Jacobsen et Wierss).

III

ACIDE MÉTATOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^8O^4 = C^{14}H^5(C^2H^3)O^4$.
Atom... $C^8H^8O^2 = CH^3.C^6H^4.CO^2H$.

$(CO^2H : CH^3 = 1.3)$.

Syn. — *Acide isotoluique.*

HISTORIQUE. — FORMATION.

En 1869, Ahrens obtint, dans l'oxydation par l'acide nitrique étendu du xylène du goudron de houille (métaxylène contenant un peu de l'isomère para),

un mélange d'acides ayant la composition de l'acide toluique, mais présentant un point de fusion variable. C'était un mélange d'acides méta et paratoluiques, qui ne put être séparé par la cristallisation des sels. L'oxydation par l'acide chromique du bromoxylène bouillant à 207-208 degrés avait fourni à Fittig et Ahrens un acide toluique bromé fusible à 205 degrés, mêlé à un isomère fondant à 185-190 degrés. En attaquant par l'amalgame de sodium le dérivé fusible à 205 degrés, Ahrens obtint un acide qu'il appela *isotoluique*, fondant à 93 degrés, donnant par l'acide chromique de l'acide isophtalique, alors que les isomères *ortho* et *méta* fournissent respectivement les acides phtalique et téréphtalique. Oxydant le xylène brut par l'acide azotique, Tawildarow recueillit un acide fusible à 85 degrés, qu'il nomme acide *pseudotoluique*, et qui n'était que de l'acide m-toluique impur. Enfin, Richter prépara ce dernier en faisant du toluène bromé solide, le transformant en toluène bromonitré solide et chauffant celui-ci vers 220 degrés avec une solution alcoolique de potasse caustique : il se forme un nitrile toluylique bromé que la potasse convertit en acide bromotoluique, lequel est transformé à son tour en un acide toluique, fusible à 105 degrés, identique avec l'acide d'Ahrens, puisque l'acide chromique le convertit en acide isophtalique.

Fittig et Böttinger ont préparé l'acide fusible à 105 degrés en chauffant au-dessus de 330 degrés, avec de la chaux, l'uvitate de calcium, préparé au moyen de l'acide pyruvique.

Reprenant les expériences d'Ahrens, Ramsay a retrouvé l'acide fusible à 92-93 degrés; mais, par des cristallisations répétées dans l'alcool, il a pu en isoler un peu d'acide paratoluique et l'acide métatoluique fusible à 105 degrés; le point de fusion de ce dernier est donc abaissé par la présence d'une petite quantité de l'isomère para.

Enfin, Weith et Landolt ont préparé le nitrile de l'acide m-toluique en partant de la métatoluidine : on la transforme par le sulfure de carbone en m-crésylsulfo-urée (sulfocarbo-m-toluide), urée qu'on dédouble par l'acide chlorhydrique en chlorhydrate de m-toluidine et en sulfocarbimide m-crésylique, dernier corps que la poudre de zinc à 200 degrés transforme en nitrile de l'acide m-toluique.

Bruckner chauffe en vase clos, à 130-140 degrés, l'isoxylène par portions de 5 à 10 grammes, avec de l'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau; mais il se forme en même temps de l'acide isophtalique.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Pour le préparer, Reuter fait bouillir simplement le m-xylène avec un mélange formé de 2 volumes d'acide azotique à 1,45 et de 3 volumes d'eau (1). Jacobsen prend pour point de départ, comme Ahrens, le xylène du goudron de houille, qu'il transforme successivement en acide m-xylène sulfonique et en m-xylène sulfamide pur. Cet amide, oxydé par le permanganate de potassium,

(1) Reuter, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XVII, 2028.

fournit l'acide sulfamine-toluique, qu'on purifie et qu'on chauffe à 230 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré. Distillé dans un courant de vapeur d'eau, l'acide m-toluique, ainsi préparé, ne fond qu'à 109-110 degrés, se sublime au-dessus de cette température et distille sans décomposition à 263 degrés.

Il se dépose dans l'eau en cristaux prismatiques, fondant sous l'eau bouillante, plus solubles dans l'eau que les isomères *ortho* et *méta*, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. A l'ébullition, les solutions concentrées de ses sels, décomposées par l'acide chlorhydrique, le laissent déposer sous forme d'un liquide huileux; mais, dans une solution étendue, on obtient une poudre nettement cristalline, composée d'aiguilles anhydres, solubles à 15 degrés dans 1170 parties d'eau, et à 100 degrés dans 60 parties seulement; la solubilité augmente donc rapidement avec la température.

Oxydé par le mélange chromique, l'acide m-toluique se convertit en acide isophtalique.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^7CaO^4 + 3Aq$, cristallise en aiguilles plates, constituant des groupes soyeux. 100 parties d'eau en prennent 3,17 parties à 15 degrés, et 8,2 parties à 100 degrés. Il perd aisément son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique (Jacobsen).

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^7BaO^4 + H^2O^2$, est moins soluble que le précédent. Il perd son eau de cristallisation à 140 degrés (J.).

Le *sel d'argent* est anhydre (Weith et Landolt).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{16}H^8O^4)$, bout à 225 degrés sous la pression de $0^m,71$ (Ador et Rilliet).

Le *chlorure*, $C^{16}H^7ClO^2$, bout à 218 degrés, sous une pression de $0^m,724$.

Produits de substitution de l'acide métatoluique.

ACIDE P-CHLOROTOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^7ClO^4$.
Atom... $C^8H^7ClO^2 = CH^3.C^6H^3Cl.CO^2H$.

$(CO^2H : CH^3 : Cl = 1.3.4)$.

Il se forme :

1° Lorqu'on échange dans l'acide p-nitro-m-toluique le groupe nitré contre du chlore (Beilstein et Kreusler);

2° En oxydant par l'acide chromique le chloro-m-xylène (Wollrath).

Jacobsen traite le m-xylène pur, additionné de 5 pour 100 d'iode, par le chlore à une température voisine de zéro; les produits chlorés étrangers étant éliminés par la soude, on rectifie à plusieurs reprises, ce qui fournit le m-xylène monochloré, qu'on oxyde ensuite par l'acide chromique à la manière ordinaire.

C'est l'acide m-toluique monochloré de Jacobsen, corps fusible à 209-210 degrés, donnant, par fusion avec la potasse caustique, l'acide m-méthyl-p-oxybenzoïque.

Il est en fines aiguilles, à peine soluble dans l'eau froide, se dissolvant encore fort peu dans l'eau bouillante.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{6}CaClO^{4} + 3Aq$, se dépose sous forme d'aiguilles fines, solubles dans l'eau (Vollrath).

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{6}BaClO^{4} + 3\,Aq$, ressemble au précédent.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{7}ClO^{4})$, est un liquide bouillant à 260-265 degrés (V.).

ACIDE DICHLOROTOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}Cl^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{6}Cl^{2}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{2}Cl^{2}.CO^{2}H$.

Obtenu par Hollemann en oxydant par le mélange chromique le dichloroxylène bouillant à 222 degrés.

Il fond à 160-161 degrés; il est fort peu soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{5}CaCl^{2}O^{4} + 9Aq$, est en petits cristaux solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est anhydre.

ACIDES BROMOTOLUIQUES.

Équiv... $C^{16}H^{7}BrO^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{7}BrO^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}Br.CO^{2}H$.

1° *Acide (a-)o-bromotoluique.*

$(CO^{2}H : CH^{3} : Br = 1.3.6)$.

Il prend naissance :

1° En même temps que l'isomère *para*, lorsqu'on dissout du brome en excès dans l'acide m-toluique : on transforme le mélange en sels calciques, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique. On opère la séparation au moyen des sels de baryum (Jacobsen);

2° Lorsqu'on chauffe à 130-135 degrés le β-bromo-isocymène :

$$(CH^{3} : C^{3}H^{7} : Br = 1.3.4),$$

avec de l'acide azotique (Kelbe et Czarnomski);

3° En chauffant, vers 220 degrés, avec l'alcool et le cyanure de potassium le p-bromotoluène fusible à 45 degrés, ce qui fournit un nitrile qu'on décompose par la potasse alcoolique (Richter).

Il cristallise en aiguilles fusibles à 152-153 degrés (K. et C.), peu solubles

dans l'acide acétique. Fondu avec la potasse caustique, il donne l'acide (a-)o-oxytoluique; par oxydation, on obtient l'acide (a-)bromo-isophtalique.

Le *sel de baryum*, qui est très soluble, cristallise difficilement.

Le *sel de calcium* cristallise en aiguilles assez développées, également très solubles dans l'eau (K.).

2° *Acide p-bromotoluique.*

($CO^2H : CH^3 : Br = 1.3.4$).

Il se produit :

1° Dans l'oxydation du bromo-m-xylène par le mélange chromique (Ahrens, Fittig et Mattheides);

2° Dans la bromuration directe de l'acide m-toluique. Il est alors accompagné de son isomère ortho (Jacobsen);

3° En oxydant par l'acide azotique étendu l'α-bromo-m-isocymène (Kelbe);

4° En échangeant contre du brome le groupe nitré de l'acide p-nitro-m-toluique (Remsen et Kuhara) (1).

Il est pulvérulent, cristallin, fusible à 205-206 degrés, très soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Traité par l'amalgame de sodium, il reproduit l'acide m-toluique (Ahrens, Böttinger et Ramsay). La potasse fondante le transforme en acide p-oxy-m-toluique.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6BrCaO^4 + 3\,Aq$, a des aiguilles moins solubles dans l'eau que le sel de calcium de l'acide bromotoluique dérivé du bromo-p-xylène.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6BrBaO^4 + 2\,H^2O^2$, cristallise en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent* est anhydre.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{16}H^7BrO^4)$, est un liquide qui cristallise à — 5 degrés et qui bout à 270-275 degrés (F. et M.).

3° *Acide bromo-m-toluique* (?).

Il se forme en même temps que l'acide p-bromo-m-toluique lorsqu'on oxyde par le mélange chromique le xylène bromé brut bouillant à 200-208 degrés (Ahrens).

Il fond à 185-190 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6BrCaO^8 + 4\,H^2O^2$, est en petites aiguilles plus solubles dans l'eau que celles de son isomère, propriété qu'on utilise pour opérer la séparation des deux acides bromés.

(1) Remsen et Kuhara, *American chem. Journ.*, III, 431.

Acide dibromotoluique.

Équiv... $C^{16}H^6Br^2O^4$.
Atom... $CH^3.C^6H^2Br^2O^2$.

Obtenu par Fittig, Ahrens et Mattheides en oxydant le dibromoxylène au moyen du mélange chromique (1).

Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles microscopiques, fusibles à 185-186 degrés, insolubles dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^5Br^2BaO^4 + 9\,Aq$, cristallise en longues aiguilles, très solubles dans l'eau.

ACIDES NITROTOLUIQUES.

Équiv... $C^{16}H^7AzO^8 = C^{16}H^7(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^8H^7AzO^4 = CH^3.C^6H^3(AzO^2).CO^2H$.

1° *Acide (a-)o-nitrotoluique.*

$(CO^2H : AzO^2 : CH^3 = 1.2.5)$.

SYN. — *Acide* α.

Lorsqu'on attaque l'acide m-toluique par l'acide nitrique fumant, il se forme deux isomères mononitrés, qu'on sépare en passant par les sels de baryum, le sel de l'acide suivant se déposant en premier lieu (acide β de Jacobsen), tandis que celui du sel α reste dans l'eau mère.

L'acide α cristallise dans l'eau en aiguilles; dans l'alcool chaud, en prismes qui semblent monocliniques et qui fondent à 219 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6Ba(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, cristallise en longs prismes, fort peu solubles.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6Ca(AzO^4)O^4 + 2\,H^2O^2$, est en prismes ou en lamelles rectangulaires, assez solubles dans l'eau.

2° *Acide (v-)o-nitrotoluique.*

$(CO^2H : CH^3 : AzO^2 = 1.3.2)$.

SYN. — *Acide* β.

Préparé comme il vient d'être dit, il fond à 182 degrés et ressemble d'ailleurs à son isomère.

Le *sel de baryum* cristallise en petites aiguilles aplaties. Il est à peine soluble dans l'eau froide et fort peu dans l'eau chaude.

(1) Fittig, Ahrens et Mattheides, *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVII, 36.

3° *Acide p-nitrotoluique.*

($CO^2H : CH^3 : AzO^2 = 1.3.4$).

Il a été préparé par Beilstein et Kreusler en oxydant le xylène nitré brut du goudron de houille par le mélange chromique (20 parties de nitroxylène, 40 parties de bichromate de potassium, 55 parties d'acide sulfurique additionné du double de son volume d'eau).

Lorsque l'action est terminée, on sépare par filtration une masse poisseuse, verdâtre, qu'on traite ensuite par la soude caustique. On enlève par distillation le nitroxylène non attaqué, on précipite la solution sodique par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le point de fusion soit devenu fixe à 211 degrés.

Cet acide paranitré est remarquable par son insolubilité presque complète dans l'eau froide; il se dissout fort peu dans l'eau bouillante, mais facilement dans l'alcool. Par cristallisation dans ce dernier véhicule, il se dépose sous forme d'une poudre cristalline, fusible à 211 degrés; chauffé au delà de son point de fusion, il se sublime en aiguilles ou en lamelles brillantes.

Le *sel d'ammonium*, $C^{16}H^6(AzH^4)(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, est une masse cristalline, blanche, radiée, très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6Ba(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, cristallise en masses feutrées, formées d'aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6Ca(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, est en prismes jaunâtres, brillants, groupés en étoiles, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de magnésium*, $C^{16}H^6Mg(AzO^4) + 7Aq$, est très soluble; il ressemble au sel de baryum, mais cristallise difficilement.

L'éther éthylique, $C^4H^4[C^{16}H^7(AzO^5)O^4]$, cristallise en aiguilles fusibles à 55 degrés (Beilstein et Kreusler).

Le même acide p-nitrotoluique semble prendre naissance lorsqu'on fait bouillir le nitro-m-isocymène avec de l'acide azotique étendu. Ainsi obtenu, il cristallise en aiguilles fusibles à 214 degrés (Kelbe et Warth).

Le *sel de baryum* cristallise en fines aiguilles, très solubles dans l'eau.

4° *Acide (s-)m-nitrotoluique.*

($CO^2H : CH^3 : AzO^2 = 1.3.5$).

Thöl a obtenu ce dérivé en transformant la nitroxylidine symétrique par l'alcool et l'acide nitreux en nitroxylène, qui cristallise en aiguilles fusibles à 71 degrés; ce carbure, soumis à l'oxydation, en dissolution acétique, par le permanganate de potassium, fournit l'acide cherché. Il cristallise en aiguilles incolores, fondant à 167 degrés, volatiles dans la vapeur d'eau. Il est assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6Ba(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, est en mamelons solubles dans 325 parties d'eau, à la température ordinaire.

ACIDE BROMONITROTOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}Br(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{6}BrAzO^{4} = CH^{3}.C^{6}H^{2}Br(AzO^{2}).CO^{2}H$.

Préparé par Fittig, Ahrens et Mattheides en chauffant avec l'acide nitrique fumant l'acide bromotoluique dérivé du bromoxylène.
Cristaux fusibles à 175-176 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{5}CaBr(AzO^{4})O^{4} + 3\,Aq$, est sous forme de petits mamelons cristallins.
Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{5}BaBr(AzO^{4})O^{4} + 3\,Aq$, cristallise en longues aiguilles, très solubles dans l'eau.

ACIDES SULFONÉS.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{4}.S^{2}O^{6}$.
Atom... $C^{8}H^{8}SO^{5} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(SO^{3}H).CO^{2}H$.

Chauffé pendant trois heures, à 160-180 degrés, avec quatre fois son poids d'acide pyrosulfurique, l'acide m-toluique ne donne lieu à aucun dégagement gazeux. L'addition de glace au liquide refroidi précipite une masse cristalline, formée de grandes lames rhombiques, si la liqueur est étendue. Il se dépose ensuite un produit confusément cristallin. La séparation des acides formés ne se fait que difficilement (Jacobsen).

Le mélange des sels, fondus avec la potasse caustique, fournit de l'acide p-homosalicylique, ce qui semble démontrer l'existence d'un *acide (a-)o-sulfoné* ($CO^{2}H : CH^{3} : SO^{3}H = 1.3.6$); de l'acide oxytoluique symétrique, ce qu correspond au deuxième *acide sulfoné symétrique* ($CO^{2}H:CH^{3}SO^{3}H = 1.3.5$).
Il existe sans doute un acide disulfoné, mais il n'a pas encore été préparé.

IV

ACIDE PARATOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{5}(C^{2}H^{3})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{5}.CO^{2}H$.

($CO^{2}H : CH^{3} = 1.4$).

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il se forme dans plusieurs réactions :

1° En oxydant le cymène du camphre au moyen de l'acide azotique (Noad);

2° Par l'oxydation du p-xylène (Beilstein et Yssel), ou du terpène (Hirzel), par l'acide azotique étendu (1).

(1) Herzel, *Zeitschrift für Chemie*, 205 (1866).

Le nitrile prend naissance :

1° Lorsqu'on chauffe l'essence de moutarde tolylique avec de la poudre de cuivre (Weith);

2° En traitant par le cyanure de potassium le p-tricrésylphosphate (Hein);

3° En chauffant dans un appareil à reflux, avec de la poudre de zinc, le p-formyltoluide (Merz et Gasiorowski), et probablement aussi dans la distillation du même corps avec l'acide chlorhydrique concentré (Hofmann).

La synthèse de l'acide p-toluique a été faite :

Par Kékulé, au moyen du p-toluène bromé, de l'acide carbonique et du sodium;

Par Würtz, en traitant le même corps par l'éther chloroxycarbonique et l'amalgame de sodium;

Par Ador et Krafts, en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de toluène et de gaz chloroxycarbonique, ce qui donne du chlorure p-toluylique.

L'acide p-toluique a été préparé synthétiquement par Gattermann et Schmidt en faisant réagir le toluène sur le chlorure d'urée. On introduit, par exemple, 10 grammes de chlorure dans un mélange formé de 10 grammes de toluène et de 30 grammes de sulfure de carbone; on ajoute peu à peu 12 grammes de chlorure d'aluminium finement pulvérisé; la réaction, qui commence immédiatement, est achevée à une douce chaleur. Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, l'acide formé est saponifié par une lessive concentrée de potasse :

$$C^2H^2ClAzO^2 + C^{14}H^8 = HCl + C^{16}H^9AzO^2.$$
$$C^{16}H^9AzO^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{16}H^8O^4.$$

Il est à noter que, dans ces synthèses, on obtient toujours un dérivé aromatique appartenant à la parasérie.

Pour préparer l'acide p-toluique, on oxyde le cymène du camphre par le procédé de Noad. On emploie 1 partie de carbure et 4 parties d'acide azotique étendu de 6 parties d'eau; on fait bouillir lentement dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; l'ébullition doit être soutenue et poursuivie pendant cinq à six jours, jusqu'à ce que le ballon se remplisse de cristaux par le refroidissement. Plus l'acide est étendu, plus l'ébullition est prolongée il est vrai, mais l'acide toluique est plus pur. Néanmoins il est toujours mélangé d'un peu d'acide nitré, qu'on sépare en passant par les sels de baryum, le nitro-p-toluate étant à peu près insoluble dans l'eau froide; on peut aussi réduire le dérivé à l'ébullition par l'étain et l'acide chlorhydrique (Dittmar et Kékulé).

Kékulé et Dittmar opèrent avec le p-xylène et l'acide chlorhydrique étendu (1 volume d'acide à 1,38 et 4 volumes d'eau). On traite par la soude, on réduit à l'ébullition l'acide nitré avec le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique ou sulfurique; on dissout le produit dans l'éther, qui laisse de côté l'acide téréphtalique, et on distille finalement l'acide p-toluique dans un courant de vapeur d'eau.

Weinreich transforme la p-toluidine en nitrile p-toluylique par la méthode de Sandmeyer, puis ce nitrile en acide p-toluique par un chauffage de trois

quarts d'heure avec de l'acide sulfurique. On purifie l'acide en le dissolvant dans le carbonate de sodium, précipitant par l'acide chlorhydrique et faisant cristalliser le précipité dans l'alcool étendu.

Friedel et Krafts fondent le p-toluyl-orthobenzoate de sodium avec 5 à 6 parties de potasse, à une température un peu supérieure à 300 degrés, ce qui fournit un mélange de benzoate et de p-toluate de potassium. Les deux acides sont séparés par des sublimations ménagées et par des cristallisations dans l'eau. Cette réaction fournit un des meilleurs moyens de préparer l'acide p-toluique à l'état de pureté.

PROPRIÉTÉS.

L'acide p-toluique cristallise en aiguilles fusibles à 175°,5 (Kékulé), à 176-177 degrés (Beilstein et Yssel), à 180 degrés (Fischli) pour le produit distillé. Il bout à 264 degrés (Cannizzaro), à 274-275 degrés (corr.) (F.); il passe à la distillation avec la vapeur d'eau. Il se dissout bien dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il se sublime en aiguilles, plus difficilement que l'acide benzoïque.

Oxydé par le mélange chromique, il se convertit en acide téréphtalique (Beilstein et Yssel) :

$$C^{16}H^8O^4 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{16}H^6O^8.$$

Le *sel d'ammonium*, $C^{16}H^7(AzH^4)O^4$, cristallise en petits prismes.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^7KO^4$, qui est fort soluble, cristallise difficilement en aiguilles.

Le *sel de sodium* est également très soluble.

Le *sel de baryum* cristallise mal, tandis que celui de *calcium* peut être obtenu en longues aiguilles brillantes.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^7CuO^4$, est un précipité bleu-ciel, peu soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^7AgO^4$, cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles.

Produits de substitution de l'acide paratoluique.

ACIDE *m*-FLUOTOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^7FlO^4$.
Atom... $C^8H^7FlO^2 = CH^3.C^6H^3Fl.CO^2H$.

$(CO^2H : Fl : CH^3 = 1.3.4)$.

Il a été préparé par Paterno et Oliveri en prenant pour point de départ l'acide m-nitro-p-toluique, qu'on transforme successivement en amide et en dérivé diazoïque; on décompose ce dernier par l'acide fluorhydrique.

Comme la solution ne cristallise pas par le refroidissement, on la sature par

le carbonate de sodium, on concentre et on ajoute de l'acide chlorhydrique, ce qui donne lieu à un précipité floconneux, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool dilué.

L'acide fluotoluique, ainsi préparé, cristallise en écailles blanches, fusibles à 160-161 degrés.

ACIDES CHLOROTOLUIQUES.

Équiv... $C^{16}H^{7}ClO^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{7}ClO^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}Cl.CO^{2}H$.

1° *Acide o-chlorotoluique.*

$(CO^{2}H : Cl : CH^{3} = 1.2.4)$.

Il se forme, en même temps que d'autres produits, lorsqu'on oxyde le cymène chloré, préparé avec le thymol et le perchlorure de phosphore, avec l'acide azotique étendu.

Cristaux fusibles à 149-150 degrés, peu volatils dans la vapeur d'eau, solubles dans la benzine, surtout à chaud (1).

2° *Acide chlorotoluique.*

$(CO^{2}H : Cl : CH^{3} = 1.3.4)$.

Il a été préparé par Kékulé et Fleischer en oxydant avec l'acide azotique étendu le chlorocymène, $C^{20}H^{13}Cl$, obtenu au moyen du carvacrol et du perchlorure de phosphore ou par la chloruration directe du cymène :

$$C^{20}H^{14}O^{2} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + C^{20}H^{13}Cl.$$

Traité à l'ébullition par de l'acide azotique ayant pour densité 1,24, le chlorocymène fournit déjà, après quelques heures, de l'acide m-toluique chloré (Gerichten), mais il se forme en même temps un acide cuminique chloré.

L'acide m-chloro-toluique cristallise en grandes lamelles, fusibles à 185 degrés (K. et F.), à 194-195 degrés (G.) (corr. : 199-201 degrés). Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, assez soluble dans l'alcool. Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en acide m-oxy-p-toluique.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{6}BaClO^{4} + 2\,H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{6}CaClO^{4} + 3\,Aq$, est sous forme d'une masse mamelonnée (G.).

(1) Filetti et Crosa, *Gazzetta chim. italiana*, XVI, 290.

ACIDES BROMOTOLUIQUES.

Équiv... $C^{16}H^7BrO^4$.
Atom... $C^8H^7BrO^2 = CH^3.C^6H^3Br.CO^2H$.

1° *Acide o-bromotoluique.*

($CO^2H : Br : CH^3 = 1.2.4$).

Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique et la vapeur d'eau le sel de potassium de l'acide β-bromocymène-sulfonique, on obtient un bromocymène liquide bouillant à 225 degrés. Ce dérivé, chauffé à 150 degrés avec de l'acide azotique étendu, fournit un acide bromé qui cristallise dans l'alcool faible en lamelles fusibles à 196 degrés (Kelbe et Koschnitzki).

Acide m-bromotoluique.

($CO^2H : Br : CH^3 = 1.3.4$).

Obtenu par Landolt en oxydant avec le mélange chromique le bromocymène; par Jannasch et Dickmann, avec le bromo-p-xylène; par Morse et Remsen, avec le bromo-p-éthyltoluène.

Le cymène monobromé se prépare en ajoutant du brome à du cymène refroidi, en présence d'un peu d'iode, distillant dans la vapeur d'eau et rectifiant. C'est ce corps, bouillant à 233-235 degrés, qu'on traite par de l'acide azotique étendu de 4 volumes d'eau, ou par le mélange chromique.

Brückner abandonne simplement à lui-même, pendant douze heures, un mélange d'acide p-toluique et de brome sec en excès.

Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles ou en lamelles, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Il fond à 204 degrés, puis se sublime en aiguilles larges et brillantes.

L'amalgame de sodium le ramène aisément à l'état d'acide p-toluique (L.). Fondu avec la potasse caustique, il se convertit en acide m-oxy-p-toluique; le permanganate de potassium le transforme en acide bromotéréphtalique.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^6CaBrO^4 + 3Aq$, est en belles lames arborescentes, peu solubles dans l'eau froide (L.), ou en aiguilles courtes et brillantes.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6BaBrO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles capillaires, fort peu solubles dans l'eau froide.

ACIDE DIBROMOTOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}Br^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{6}Br^{2}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{2}Br^{2}.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : CH^{3} : Br : = 1.4.3.6)$.

Préparé par Schultz en oxydant par l'acide chromique, dissous dans l'acide acétique, le dibromoxylène $(CH^{3} : CH^{3} : Br : Br : = 1.4.3.6)$.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 195 degrés, très peu solubles dans l'eau bouillante; le permanganate, en dissolution alcaline, le transforme en acide téréphtalique dibromé.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{5}BaBr^{2}O^{4} = H^{2}O^{2}$, cristallise en longues aiguilles, solubles dans 77 parties d'eau à 20 degrés et dans 31 parties d'eau bouillante (S.).

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{5}CaBr^{2}O^{4} + 2\,H^{2}O^{2}$, est en aiguilles solubles dans 100 parties d'eau à 20 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{6}Br^{2}O^{4})$, cristallise en longues aiguilles, fusibles à 49 degrés, bouillant à 310 degrés (S.).

ACIDES NITROTOLUIQUES.

Équiv... $C^{16}H^{7}AzO^{8} = C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{7}AzO^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzO^{2}).CO^{2}H$.

1° *Acide o-nitro-p-toluique.*

$(CO^{2}H : AzO^{2} : CH^{3} = 1.2.4)$.

Fig. 29.

Obtenu par Niementowski et Rosanski en chauffant sous pression l'o-nitro-p-tolunitrile avec l'acide chlorhydrique. Il est presque insoluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante. Il cristallise dans l'alcool étendu ou dans la benzine en prismes monocliniques, fusibles à 161 degrés.

Il fournit par réduction l'acide m-bromo-anthranilique, lequel peut être transformé à son tour en acide m-bromosalicylique.

On a préparé les sels d'ammonium, de calcium, de baryum, de cuivre et d'argent.

L'*amide*, $C^{16}H^{7}(AzH^{2})O^{4}$, fond à 153 degrés; il est soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en feuillets cristallins (N. et R.).

2° *Acide m-nitro-p-toluique.*

($CO^{2}H : AzO^{2} : CH^{3} = 1.3.4$).

Syn. — *Acide α.*

Il a été préparé par Noad, puis par Fittica, en attaquant le cymène par de l'acide azotique très concentré. Fittig et Ramsay dissolvent simplement l'acide p-toluique dans l'acide nitrique fumant.

Il cristallise dans l'alcool en grands prismes monocliniques, fusibles à 189-190 degrés; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{6}Ca(AzO^{4})O^{4} + 3\,Aq$, et celui de *baryum*,

$$C^{16}H^{6}Br(AzO^{4})O^{4} + 2H^{2}O^{2},$$

cristallisent en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude (Ahrens).

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^{6}Pb(AzO^{4})O^{4} + PbHO^{2}$, est un précipité caséeux, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles.

3° *Acides nitrotoluiques isomères.*

Équiv... $C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{7}(AzO^{2})O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzO^{2}).CO^{2}H$.

On a décrit plusieurs dérivés nitrés, isomériques avec le précédent.

En chauffant l'acide toluique brut, préparé par l'oxydation du xylène commercial, avec l'acide nitrique fumant, Ahrens a obtenu, outre l'acide ci-dessus, deux autres acides formant des sels calciques plus solubles dans l'eau; les eaux mères fournissent à l'évaporation des sels qui correspondent à un mélange d'acides libres, fusibles à 175 degrés; par des cristallisations dans l'alcool, on dédouble facilement ce mélange en deux acides : l'un d'eux cristallise en prismes monocliniques, limpides, fusibles à 220 degrés; l'autre, en longues aiguilles déliées, fusibles à 217-218 degrés. Tous deux sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le premier paraît être un acide (v-)o-nitro-m-toluique, le second un acide nitro-o-toluique.

Le *sel calcique* de l'acide fusible à 220 degrés est très soluble dans l'eau et cristallise mal dans ce menstrue; séché à 140 degrés et dissous dans l'alcool, il se dépose sous forme de grandes tables incolores (Ahrens).

Le nitrocymène liquide (α), oxydé par le mélange chromique, donne un acide p-nitré qui se sublime avant d'entrer en fusion; il est à peine soluble dans l'eau froide, peu dans l'alcool à 90 degrés; il exige 500 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. Le *sel de baryum*, très soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles. Suivant Fittica, le β-nitrocymène solide donne à l'oxydation un acide nitré γ, qui se rapproche beaucoup de celui de Landolph (acide β) par ses propriétés, mais qui s'en distingue par sa très faible solubilité dans l'eau, même à l'ébullition; il se sublime avant de fondre.

L'étain et l'acide chlorhydrique ne peuvent réduire les acides β et γ, mais l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, les convertit en dérivés azoïques : celui qui provient de l'acide β est en aiguilles microscopiques, fusibles à 182-184 degrés, tandis que celui qui correspond à l'acide γ est insoluble dans l'eau, même bouillante, et cristallise dans l'alcool, fasciculées, sublimables avant fusion.

L'acide α est au contraire facilement transformé en amide par l'étain et l'acide chlorhydrique; il fournit avec l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, un acide fusible à 183-184 degrés, identique avec celui qui dérive de l'acide β-nitrotoluique (Fittica).

ACIDE DINITRO-P-TOLUIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{2}.CO^{2}H$.

Brückner a obtenu ce dérivé en faisant réagir à chaud sur l'acide p-toluique un mélange à volumes égaux d'acides azotique et sulfurique; on précipite en partie le produit de la réaction par une affusion d'eau; la partie dissoute est facilement enlevée par l'éther.

Cet acide dinitré se dépose d'une dissolution dans l'eau bouillante sous forme de lamelles jaune clair ou de fines aiguilles. Il fond déjà sous l'eau bouillante, mais il ne fond en réalité qu'à 157-158 degrés, et se sublime facilement lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Les sels sont hydratés, cristallisables et rougeâtres; à l'état anhydre, ils sont incolores. Ils détonent par la chaleur.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^{5}K(AzO^{4})^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2}$, qui est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise en aiguilles groupées en manchons.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{5}Ba(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, cristallise en fines aiguilles.

Le *sel de calcium*, qui retient également une molécule d'eau, se dépose sous forme de prismes volumineux.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, susceptible de cristalliser dans l'eau bouillante en très petites aiguilles incolores.

ACIDES BROMONITROTOLUIQUES.

1° *Acide orthobromé.*

$[CO^2H : Br : CH^3 : AzO^2 = 1.2.4 (?)]$.

Filetti et Crosa font bouilir avec de l'acide nitrique, d'une densité de 1,3, le bromocymène, dérivé du thymol et du perbromure de phosphore.

Il cristallise dans la benzine en tablettes minces, fusibles à 199-200 degrés, non volatiles dans la vapeur d'eau; il n'est guère soluble dans l'eau froide qu'au millième, à peine également dans la benzine, mais très soluble dans l'alcool et dans la benzine bouillante.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^5BaBr(AzO^4) + 2H^2O^2$, cristallise en longues aiguilles.

2° *Acide métabromé.*

$[CO^2H : Br : CH^3 : AzO^2 = 1.3.4 (?)]$.

Préparé par Landolph avec l'acide bromo-p-toluique et l'acide nitrique fumant; on précipite par l'eau le produit de la réaction.

Il est soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en aiguilles. Il se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine ; sa solution dans l'alcool faible et bouillant le laisse déposer en aiguilles ramifiées. Il fond vers 170-180 degrés, mais en se décomposant.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^5BaBr(AzO^4)O^4$ + Aq, cristallise difficilement dans l'eau ; l'alcool faible l'abandonne en aiguilles groupées sous forme d'étoiles (L.).

DÉRIVÉS SULFONÉS.

Équiv... $C^{16}H^8O^4.S^2O^6$.
Atom... $C^8H^8O^2.SO^3 = CH^3.C^6H^3(SO^3H).CO^2H$.

1° *Acide o-sulfoné.*

$(CO^2H : SO^3H : CH^3 = 1.2.4)$.

Obtenu par Fittica en attaquant le thiothymol par l'acide azotique d'une densité de 1,2.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 190 degrés ; il est peu soluble dans l'alcool froid.

Le *sel de magnésium*, $C^{16}H^6Mg^2O^{10}$, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes.

2° *Acide m-sulfoné.*

($CO^2H : SO^3H : CH^3 = 1.3.4$).

Il se forme dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique le thiocarvacrol (Flesch) ;

2° En oxydant l'acide cymène-sulfoné par le mélange chromique (Remsen et Burney) ou encore par l'acide azotique (Baur et Meyer) ;

3° En oxydant avec une dissolution alcaline de permanganate l'acide p-xylolsulfoné (Remsen et Emerson) (1).

Fischli le prépare en faisant passer des vapeurs d'anhydride sulfurique sur l'acide p-toluique finement pulvérisé ; la masse s'échauffe et se transforme finalement en une huile épaisse, qu'on verse dans l'eau : elle se dissout en donnant une liqueur qui possède une fluorescence verte. On transforme l'acide en sel de plomb, pour le séparer de l'excès d'acide sulfurique, et on décompose ce sel en solution dans l'eau chaude par l'hydrogène sulfuré. Il ne reste plus qu'à évaporer la liqueur filtrée : l'acide se dépose en aiguilles avec une molécule d'eau de cristallisation.

Weinreich chauffe au bain d'huile, à 150-160 degrés, pendant dix à douze heures, l'acide p-toluique avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré ; on traite le produit par le carbonate de baryum et on fait cristalliser dans l'eau le sel barytique.

L'acide m-sulfoné cristallise en petites aiguilles qui perdent leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique. Il se dissout aisément dans l'eau, moins facilement dans l'alcool; il est insoluble dans l'éther. Il se décompose à 185-190 degrés, sans entrer en fusion. Il est à peine hygroscopique ; la potasse caustique le transforme en acide m-oxy-p-toluique, fusible à 203-204 degrés.

Lorsqu'on le chauffe à 160 degrés avec du perchlorure de phosphore et qu'on traite le produit de la réaction, débarrassé de l'oxychlorure formé, par une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque, on obtient un acide fusible à 228 degrés, le *sulfo-p-toluilamide* (Fischli).

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^6K^2S^2O^{10}$, qui est très soluble, retient un équivalent d'eau (M. et B.).

Le *sel acide*, $C^{16}H^7KO^4.S^2O^6$, retient trois molécules d'eau suivant Fischli, et seulement deux molécules, d'après Remsen et Burney.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^6Ba^2O^4.S^2O^6 + 4H^2O^2$, est sous forme de cristaux lamellaires (Meyer et Baur).

Le *sel de magnésium* a pour formule $C^{16}H^6Mg^2O^4.S^2O^4 + 7H^2O^2$.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^6Pb^2O^4.S^2O^6 + 7$ Aq, est en cristaux lamellaires (M. et B.).

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^6Ag^2S^2O^6 + H^2O^2$, se présente sous la forme d'aiguilles microscopiques (M. et B.).

(1) Remsen et Burney, *American chem. Journ.*, II, 411. — Remsen et Emerson, même recueil, VIII, 264.

Acide disulfotoluique.

Équiv... $C^{16}H^8O^4.S^4O^{12}$.
Atom... $C^8H^8S^2O^8 = CH^3.C^6H^2(SO^3H)^2.CO^2H$.

Weinreich chauffe à 250 degrés, en tubes scellées, l'acide p-toluique avec de l'acide sulfurique cristallisé et de l'anhydride phosphorique; il en résulte une masse épaisse, d'un rouge foncé, qu'on dissout dans l'eau et qu'on fait bouillir avec du carbonate de baryum. Par concentration, il se dépose un sel acide de baryum, ayant pour formule $C^{16}H^6Ba^2O^4.S^4O^{12} + 5\,H^2O^2$, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau, et dont on retire l'acide libre à la manière ordinaire.

Le *sel de baryum* perd son eau à 120 degrés.

Fondu avec quatre fois son poids de potasse caustique, le sel de potassium se transforme en acide dioxytoluique, fusible à 175-176 degrés (W.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES TOLUIQUES ET DE LEURS DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION.

Ador et Rilliet. — Sur les trois acides toluiques, préparation et dérivés. *Soc. chim.*, XXXIV, 593.

Ahrens. — Acide toluique dérivé du xylène du goudron de houille. *Soc. chim.*, XII, 319.

Anschütz et Berns. — Anhydride phénylacétique. *Soc. chim.*, XLVIII, 527.

Bauer et Meyer. — Oxydation de l'acide cymène-sulfoné; acide p-toluique sulfoné. *Soc. chim.*, XXXVI, 41.

Bechler. — Acide sulfo-p-toluique. *Soc. chim.*, XXII, 134.

Bedson. — Sur deux acides bromophénylacétiques isomériques. *Soc. chim.*, XXIX, 21.

— Acides bromamidophénylacétiques. *Soc. chim.*, XXX, 558.

Beilstein et Yssel de Schepper. — Formation des acides toluique et téréphtalique. *Soc. chim.*, V, 286; *Ann. chim. et phys.* [4], IX, 495.

Berthelot. — Synthèses d'acides organiques; oxydation du xylène. *Soc. chim.*, VII, 134.

Bieber et Fittig. — O-xylène, acide o-toluique. *Soc. chim.*, XIII, 268.

Brücker. — Acide dinitro-p-toluique. *Soc. chim.*, XXVI, 304.

— Oxydation de l'isoxylène par l'acide azotique étendu. *Soc. chim.*, XXVI, 163. Acide bromo-p-toluique, *ibid.*, 163. Acide bromo-p-benzoïque, *ibid.*, 163.

Cannizzaro. — Transformation du toluène en acides benzoïque et toluique. *Ann. chim. et phys.* [3], XLV, 468.

— Acide α-toluique. *Rép. chim. pure*, III, 263 (1861).

Claisen. — Transformation de l'acide phénylglyoxylique par le perchlorure de phosphore en acide phényldichloracétique. *Soc. chim.*, XXXIII, 317.

Claus et Pierszcek. — Oxydation par le permanganate de potassium de l'o-éthyltoluène et des dérivés benzéniques à deux chaînes latérales dans la position ortho. *Soc. chim.*, XLVII, 964.

Crafts et Friedel. — Préparation synthétique de l'acide p-toluique. *Soc. chim.*, XXXV, 508.

Dittmar et Kékulé. — Préparation de l'acide p-toluique. *Soc. chim.*, XV, 125.

Engelhardt et Laschinoff. — Acides toluiques dérivés des crésylsulfites. *Soc. chim.*, XIII, 260.

Fischli. — Acides p-toluique et téréphtalique. *Soc. chim.*, XXXIII, 310.

Fittica. — Acide p-toluique dérivé des divers cymènes. *Soc. chim.*, XX, 558.

— Sur les acides nitro-p-toluiques. *Soc. chim.*, XXIV, 89.

Fittig. — Préparation de l'acide m-toluique. *Soc. chim.*, XIX, 260.

Fittig et Ramsay. — Formation de l'acide o-toluique. *Soc. chim.*, XVII, 369.

Flesch. — Acide sulfo-p-toluique. *Soc. chim.*, XX, 299.

Franchimont. — Action du brome sur l'acide α-toluique. *Soc. chim.*, XIX, 106.
Gabriel. — Acide p-nitrophénylacétique. *Soc. chim.*, XXXVII, 270. Acide métabromé, *ibid.*, XXXVIII, 319.
— Recherches sur l'acide phénylacétique. *Soc. chim.*, XXXIX, 352.
Gasiorowski et Merz. — Préparation des nitriles en partant des formylamines aromatiques. *Soc. chim.*, XLV, 921.
Gattermann et Schmidt. — Synthèse de l'acide p-toluique au moyen du chlorure d'urée. *Soc. chim.*, XLVIII, 176.
Geritchen. — Acide chloro-m-toluique. *Soc. chim.*, XXX, 450.
— Acide chloro-p-toluique. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 1294 (1877) ; 364 (1878).
Hessert. — Transformation du phtalide en acide o-toluique. *Soc. chim.*, XXXII, 593.
Hollemann. — Acide dichloro-m-toluique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLIV, 269.
Jackson et Lovery. — Composés p-bromobenzyliques. *Soc. chim.*, XXXIX, 236.
Jackson et White. — Combinaisons o-benzyliques bromées. *Soc. chim.*, XXXV, 579.
Jacobsen. — Acide o-bromotoluique. *Soc. chim.*, XLV, 471.
— Acide chloro-m-toluique. *Soc. chim.*, XLV, 912.
— Acide m-toluique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXVII, 212. Dérivés bromés, *ibid.*, 272. Acides sulfo-m-toluiques, *ibid.*, 273.
— Sur les acides o-toluiques nitrés. *Soc. chim.*, XVIII, 346.
Jacobsen et Wiers. — Dérivés bromés et nitrés de l'acide o-toluique. *Soc. chim.*, XLII, 184. Acides sulfonés, *ibid.*, 184. Acides sulfonés, *ibid.*, 186.
Jannasch. — Acide p-toluique bromé. *Soc. chim.*, XXII, 207.
— Oxydation de l'acide o-toluique synthétique. *Soc. chim.*, XXII, 207.
Jannasch et Dickmann. — Acide p-toluique bromé. *Soc. chim.*, XXII, 207.
Kékulé. — Synthèses d'acides aromatiques. *Soc. chim.*, VI, 46; *Ann. chim. et phys.* [4], VII 180.
— Transformation de l'o-iodotoluène en acide o-toluique par l'éther chloroxycarbonique. *Soc. chim.*, XXIII, 121.
Kékulé et Fleischer. — Acide chloro-m-toluique. *Soc. chim.*, XXI, 35.
— Acide chloro-p-toluique. *Deuts. chem. Gesellsch.*, X, 1000 (1873).
Kelbe. — Transformation du m-isocymène en acide m-toluique. *Soc. chim.*, XXXVII, 571.
Kelbe et Czarnomski. — Action du brome et de l'eau sur l'acide α-m-isocymène sulfonique. *Soc. chim.*, XLVII, 601.
Kelbe et Koschnitzki. — Action du brome sur l'acide p-cymène sulfonique : acide bromotoluique. *Soc. chim.*, XLVII, 696.
Kelbe et Worth. — Transformation du m-nitrocymène en acide nitrotoluique. *Soc. chim.*, XXXVII, 534.
Kraut. — Transformation de l'acide tropique en acide α-toluique. *Soc. chim.*, XI, 491.
Kreusler. — Dérivés nitrés de l'acide m-toluique. *Soc. chim.*, VII, 185.
Krüger. — Acides o-toluiques chlorés. *Soc. chim.*, XLV, 910.
Landolph. — Sur quelques dérivés du cymène : acides bromo et bromonitrotoluiques. *Soc. chim.*, XVII, 520. Dérivés nitrés, *ibid.*, XX, 557.
Landolt et Weith. — Synthèses d'acides aromatiques : acide m-toluique. *Soc. chim.*, XXIV, 553.
Mabery et Robinson. — Transformation du bromure d'o-iodobenzyle en acide o-iodo-α-toluique. *Soc. chim.*, XL, 310.
Maxwell. — Acide p-nitrophénylacétique. *Soc. chim.*, XXXIV, 426.
Merz. — Synthèse de l'acide toluique. *Soc. chim.*, X, 47.
Merz et Weith. — Recherches sur la préparation des nitriles aromatiques. *Soc. chim.*, XXIX, 167.
Meyer et Gabriel. — Acide dinitrophénylacétique. *Soc. chim.*, XXXVI, 579.
Müller (Ad.). — Acide isonitrosophénylacétique. *Soc. chim.*, XL, 447.
Neuhof. — Sur quelques dérivés de l'alcool p-chlorobenzylique. *Soc. chim.*, XI, 162.
Niementowski et Rozanski. — Sur les acides nitrotoluyliques. *Soc. chim.*, L, 569.
Nourrisson. — Contribution à l'étude des acides o-bromotoluiques et bromophtaliques. *Soc. chim.*, XLVIII, 528.
Oliveri. — Sur le dixylène : acide m-toluique. *Soc. chim.*, XXXIX, 160.
Olivero et Paterno. — Acide p-fluotoluique. *Soc. chim.*, XXXIX, 85.
Priets. — Action de l'aldéhyde benzoïque sur le nitréthane. *Soc. chim.*, XLIV, 572.
Racine. — Dérivés de l'acide o-toluique. *Soc. chim.*, XLIX, 528.
Radziszewski. — Dérivés chlorés et bromés de l'acide α-toluique. *Soc. chim.*, XII, 395.
— Dérivés nitrés. *Soc. chim.*, XIX, 410.
— Alcool phényléthylique normal. *Soc. chim.*, XXVI, 462.

Radziszewski et Glaser. — Transformation de l'acide orthobenzoylique en acide phénylbromacétique. *Soc. chim.*, X, 285.

Reimer. — Action du brome sur le cyanure de benzyle et sur l'acide phénylacétique à une température élevée. *Soc. chim.*, XXXV, 454.

Reissert. — Action de la phénylhydrazine sur les cyanhydrines. *Soc. chim.*, XLIV, 476.

Remsen. — Transformation de l'acide p-crésylsulfureux en acide p-toluique. *Soc. chim.*, XXVI, 392.

Richter. — Dérivés benziniques : acide isotoluique. *Soc. chim.*, XVIII, 180.

Rügheimer. — Acides diphénylfumarique et diphénylmaléique. *Soc. chim.*, XXXIX, 69.

Salkowski. — Produits de putréfaction des matières albuminoïdes. *Soc. chim.*, XXXIII, 310.

— Transformation de l'acide phénylacétique dans l'organisme ; acide phénacéturique. *Soc. chim.*, XXXIII, 334.

— Acide nitro-α-toluique. *Soc. chim.*, XLIII, 517.

Schultz. — Acide p-toluique dibromé *Soc. chim.*, XLV, 912.

Slawik. — Électrolyse de l'acide phénylacétique. *Soc. chim.*, XXIII, 447.

Spiegel. — Nitrile de l'acide phénylglycocolique; acide phénylchloracétique. *Soc. chim.*, XXXVII, 45.

Städel. — Préparation de l'acide phénylacétique. *Soc. chim.*, XLVII, 698.

Stöckenius. — Dérivés de l'acide phénylacétique. *Soc. chim.*, XXXII, 438.

Strecker. — Acide α-toluique dérivé de l'acide vulpique. *Rép. de chim. pure*, II, 184 (1860); *Ann. chim. et phys.* [3], LVIII, 488.

Talvidarow. — Recherches sur le xylène ; acide pseudotoluique. *Soc. chim.*, XV, 128.

Temple. — Acide dinitrotoluique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 277.

Thöl. — Transformation de la m-xylidine symétrique en acide nitro-m-toluique symétrique. *Soc. chim.*, XLV, 585.

Vollrath. — Acide m-toluique chloré. *Soc. chim.*, VII, 342.

Weinreich. — Acide p-toluique disulfoné. *Soc. chim.*, XLVIII, 395.

Weith. — Synthèses d'acides aromatiques : acides ortho et et paratoluiques dérivés des toluidines. *Soc. chim.*, XX, 288.

— Transformation de l'acide o-toluique en acide phtalique. *Soc. chim.*, XXIII, 469.

Wurtz. — Synthèses de l'acide toluique par l'éther chloroxycarbonique. *Soc. chim.*, XII, 87.

Zincke. — Synthèse de l'acide α-toluique. *Soc. chim.*, XIII, 449.

Zincke et Symons. — Transformation de l'acide phénylacétique en acide diphénylacétique, *Soc. chim.*, XXI, 132.

III

ACIDES $C^{18}H^{10}O^4$.

Tandis qu'il n'existe qu'un seul toluène, $C^{14}H^8$, et par suite, un seul acide benzoïque, on a vu que les carbures $C^{16}H^{10}$, qui sont au nombre de quatre, engendrent quatre acides toluiques isomériques. Avec les carbures $C^{18}H^{12}$, qui sont encore plus nombreux, puisqu'ils comprennent les triméthylbenzines, les éthylméthybenzines, la propylbenzine et l'isopropylbenzine, il doit exister un grand nombre d'acides répondant à la formule $C^{18}H^{10}O^4$. C'est, en effet, ce que l'expérience confirme : on connaît maintenant quinze acides isomériques répondant à cette formule. On va les décrire succinctement, ainsi que leurs dérivés de substitution actuellement connus.

I

ACIDE O-ÉTHYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^5(C^4H^5)O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^2 = C^2H^5.C^6H^4.CO^2H$.

$(CO^2H : C^2H^5 = 1.2)$.

Lorsqu'on traite une solution alcaline d'acide acétobenzoïque, $C^{18}H^8O^6$, par l'amalgame de sodium, on obtient un corps huileux, légèrement soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, ayant pour formule $C^{18}H^8O^4$. Ce corps n'est pas acide, car il est insoluble dans l'ammoniaque et dans les lessives alcalines froides. En soumettant l'acide à l'action d'agents réducteurs plus énergiques, Gabriel et Michael ont obtenu un acide huileux, se solidifiant instantanément sous forme de lamelles :

$$C^{18}H^8O^6 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{18}H^{10}O^4.$$

Ce résultat est obtenu en chauffant à 180 degrés l'acide acétobenzoïque (acide acétophénone-carbonique) avec du phosphore et de l'acide iodhydrique. On parvient au même résultat en soumettant l'acide phtalyl-acétique au même traitement :

$$C^{20}H^6O^8 + 2H^2 = C^2O^4 + C^{18}H^{10}O^4.$$

Le phénylendichloro-acétylène-carbonique, $C^{18}H^4Cl^2O^2$, fixe directement du chlore ou du brome pour former les dérivés $C^{18}H^4Cl^4O^2$ et $C^{18}H^4Cl^2Br^2O^2$, que

les alcalis transforment en acides trichloro et dichlorobromovinylbenzoïques :

$$C^{18}H^4Cl^4O^2 + KHO^2 = KCl + C^{18}H^5Cl^3O^4.$$
$$C^{18}H^5Cl^2Br^2O^2 + KHO^2 = KBr + C^{18}H^5ClBrO^4.$$

L'amalgame de sodium transforme facilement chacun de ces acides en acide o-éthylbenzoïque (Zincke et Frölich) :

$$C^{18}H^5Cl^3O^4 + 4H^2 = 3HCl + C^{18}H^{10}O^4.$$

L'acide o-éthylbenzoïque cristallise en aiguilles fines, brillantes, ou en lamelles semblables à celles de l'acide benzoïque. Il fond à 62 degrés (G. et M.), à 68 degrés (F. et Z.).

L'*éthylbenzoate d'argent*, $C^{18}H^9AzO^4$, cristallise en fines et longues aiguilles (G. et M.).

II

ACIDE P-ÉTHYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^5(C^4H^5)O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^2 = C^2H^5.C^6H^4.CO^2H$.

$(CO^2H : C^2H^5 = 1.4)$.

Tandis que l'éthylphényle, $C^{12}H^5(C^4H^5)$, ne donne à l'oxydation que de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique, le diéthylphényle, $C^{12}H^4(C^4H^5)^2$, fournit avec l'acide azotique étendu un acide éthylbenzoïque (Fittig et König) :

$$C^{12}H^4(C^4H^5)^2 + 6O^2 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{18}H^{10}O^4.$$

L'oxydation a lieu ici comme pour le xylène : un seul groupement éthylique est oyydé et il se forme un isomère de l'acide xylique.

Kékulé et Thorpe ont préparé le même corps par l'action simultanée du sodium et du gaz carbonique sur l'éthylbenzine bromée :

$$C^{12}H^4Br(C^4H^5) + C^2O^4 + Na^2 = NaBr + C^{18}H^9NaO^4.$$

Kékulé, considérant l'acide éthylbenzoïque comme de l'acide bromodracylique dans lequel le brome est remplacé par l'éthyle, a proposé le nom d'*acide éthyldracylique;* mais l'acide dracylique n'est autre chose que l'acide benzoïque; le brome étant dans la position *para*, l'acide éthylbenzoïque de synthèse appartient à la parasérie.

L'acide p-éthylbenzoïque cristallise dans l'eau bouillante en petites lamelles

incolores, groupées en éventail; dans l'alcool, en prismes minces, nacrés, fusibles à 110-111 degrés (F. et K.), à 112-113 degrés (Aschenbrandt), commençant déjà à se sublimer au-dessous de cette température; il fond lorsqu'on le chauffe avec une quantité d'eau bouillante insuffisante pour le dissoudre; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

Les oxydants énergiques, comme le mélange chromique, avec l'acide azotique, le transforment en acide téréphtalique :

$$C^{18}H^{10}O^4 + 5\,O^2 = H^2O^2 + C^2O^4 + C^{16}H^6O^8.$$

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CrO^4 + 2\,H^2O^2$, cristallise en aiguilles incolores, en faisceaux plumeux, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^9BaO^4 + 2\,H^2O^2$, est en lamelles incolores, qui s'effleurissent sous la cloche sulfurique; il se dissout dans 45 parties environ d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante (K. et T.).

Pour Aschenbrandt, il cristallise en lamelles nacrées, avec une molécule d'eau seulement.

Le *sel de cuivre*, $C^{18}H^9CuO^4$, est un précipité bleu clair, amorphe, insoluble dans l'eau, anhydre à 130 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^9AgO^4$, est sous forme d'un précipité volumineux, peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles incolores (F. et K.).

Acide nitro-éthylbenzoïque.

Équiv... $C^{18}H^9(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^9H^9AzO^4 = C^2H^5.C^6H^3(AzO^2).CO^2H$.

$$[CO^2H : AzO^2 : C^2H^5 = 1.3.4\,(?)].$$

L'acide azotique fumant transforme la p-diéthylbenzine en un acide éthylnitrobenzoïque qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles déliées, brillantes, jaunissant à la lumière, fusibles à 155-156 degrés.

Il est peu soluble dans l'eau froide, très fusible dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

Le *sel de potassium* est très soluble dans l'eau.

Le *sel sodique*, $C^8H^9NaO^4 + 2\,H^2O^2$, également très soluble, se dépose en grandes lamelles.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles larges, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^9BaO^4 + 2\,H^2O^2$, qui est peu soluble, cristallise en petites lamelles brillantes.

Le *sel de strontium*, qui retient également deux molécules d'eau, ressemble au précédent (Aschenbrandt).

III

ACIDE (V-)O-DIMÉTHYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^4 = CH^{14}H^4(C^2H^3)^2O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O = (CH^3)^2.C^6H^3.CO^2H$.

($CO^2H : CH^3 : CH^3 = 1.2.3$).

SYN. — *Acide hémellithylique.*

Il a été obtenu par Jacobsen en oxydant par l'acide nitrique étendu l'hémellithol (v-triméthylbenzine).

Il cristallise dans l'alcool en grandes lamelles vitreuses, fusibles à 144 degrés, volatiles dans la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^4 + Aq$, cristallise en longs prismes peu solubles dans l'eau froide. Distillé avec de la chaux, il fournit de l'o-xylène (J.).

IV

ACIDE (V-)XYLYLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^4(C^2H^3)^2O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^2 = (CH^3)^2.C^6H^3.CO^2H$.

($CH^3 : CO^2H : CH^3 = 1.2.3$).

SYN. — *Acide (v-)m-diméthylbenzoïque.*

L'amide de l'acide m-xylène sulfoné, fusible à 95-96 degrés, chauffé en vase clos avec de l'acide chlorhydrique, vers 140 degrés, fournit le m-xylène-sulfonate d'ammonium, qu'on transforme en sel de potassium ; ce dernier, chauffé avec du cyanure de potassium, donne un produit huileux que l'acide chlorhydrique à 180 degrés transforme en un acide distillable dans la vapeur d'eau.

On obtient un meilleur rendement en fondant le sel potassique avec du formiate de sodium. La combinaison sodique fournit, saturée par l'acide chlorhydrique, un acide fusible à 97-99 degrés, plus soluble dans l'eau que les acides xylique et mésitylénique.

Il cristallise dans l'eau en courtes aiguilles, que la chaux transforme à la distillation sèche en m-xylène et en acide carbonique :

$$C^{18}H^{10}O^4 = C^2O^4 + C^{16}H^{10}.$$

V

ACIDE P- OU (A-)OM-DIMÉTHYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^4(C^2H^3)O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^2 = (CH^3).C^6H^3.CO^2H$.

$(CO^2H : CH^3 : CH^3 = 1.3.5)$.

Syn. — *Acide isoxylique.*

Cet acide xylique de synthèse a été obtenu par Jacobsen, à l'état d'éther, en chauffant à 110 degrés un mélange de p-bromoxylène et d'éther chloroxycarbonique avec de l'amalgame de sodium. On saponifie l'éther et on purifie l'acide libre par distillation dans un courant de vapeur d'eau, puis en passant par le sel de calcium, qu'on fait cristalliser plusieurs fois.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure acétique sur le p-xylène, en présence du chlorure d'aluminium, on obtient le méthyl-p-xylacétone. En oxydant ce corps, par portion de 10 grammes avec de l'acide azotique d'une densité de 1,12, l'opération est terminée au bout de trois heures d'ébullition. Il se forme deux acides, dont l'un n'est pas volatil dans la vapeur d'eau; l'acide volatil est l'acide isoxylique de Jacobsen, que Claus et Wallner appellent acide o-allo-m-diméthylbenzoïque. Ces deux acides se produisent également à chaud sous l'influence du permanganate étendu, tandis qu'en opérant à froid, on obtient un acide acétonique, l'acide p-xylyglyoxylique, lequel donne par oxydation l'acide p-diméthylbenzoïque.

L'amide de l'acide p-diméthylbenzoïque prend naissance lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium pulvérisé dans un mélange de chlorure d'urée, de p-xylène et de sulfure de carbone :

$$C^2HAzClO^2 + C^{16}H^{10} = HCl + C^{18}H^{11}(AzH^2)O^2.$$

Traité par la potasse concentrée, cet amide fournit de l'acide isoxylique, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'acide isoxylique cristallise dans l'alcool, qui le dissout facilement, en aiguilles étoilées; précipité de ses solutions salines chaudes et étendues, il se dépose en fines masses aiguillées. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud. Il fond à 132 degrés, et bout sans décomposition à 268 degrés; il se sublime en longues aiguilles lorsqu'on le chauffe avec précaution et distille avec la vapeur d'eau.

Oxydé par le permanganate de potassium, il engendre de l'acide β-xylidique, acide bicarboné qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 320-330 degrés.

Le *sel de potassium* cristallise en longues aiguilles prismatiques.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^4 + H^2O^2$, se dépose en croûtes cristallines, assez solubles dans l'eau chaude comme dans l'eau froide, perdant leur eau de cristallisation à 150 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{9}BaO^{4} + 2H^{2}O^{2}$, qui est très soluble, est constitué par de très petites aiguilles fusibles a 100 degrés.

Les *sels de fer, de plomb, de cuivre* et *d'argent* sont des précipités floconneux, assez solubles, sauf celui de fer. Le *sel cuprique* est un précipité amorphe, bleuâtre, qui se transforme rapidement en aiguilles microscopiques (Jacobsen).

VI

ACIDE XYLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{3}.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : CH^{3} : CH^{3} = 1.2.4)$.

SYN. — *Acide* a-*op-diméthylbenzoïque.*

Il se forme :

1° Dans l'oxydation par l'acide azotique faible du pseudocumène ou triméthylbenzine non symétrique (1.3.4). Comme il y a en même temps production d'acide p-xylique, on traite par l'étain et l'acide chlorhydrique les acides distillés dans la vapeur d'eau, l'acide xylidique non volatil restant dans la cornue; on passe par les sels de chaux, celui de l'acide *para* se déposant le premier (Fittig et Laubinger) (1). Il se forme des quantités sensiblement égales des deux acides;

2° Lorsqu'on fait réagir sur le bromo-m-xylène le sodium, en présence de l'acide carbonique (Kékulé); on introduit dans un ballon à long col, muni d'un réfrigérant ascendant, le xylène bromé, délayé dans un carbure d'hydrogène bouillant à 120 degrés, puis du sodium coupé en petits morceaux, en quantité un peu supérieure à celle qui est indiquée par la théorie; on chauffe au bainmarie et on dirige dans le liquide, pendant trente-six heures, un courant de gaz carbonique sec provenant d'un gazomètre. Le métal se recouvre d'une croûte bleue et se convertit en une bouillie de même couleur. La réaction terminée, on traite le tout par l'eau, on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique, et on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool faible;

3° Le nitrile xylique, $C^{18}H^{9}Az$, liquide huileux, bouillant à 222 degrés, qui donne par saponification l'acide xylique ordinaire, prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Lorsqu'on distille dans un appareil à reflux, avec la poudre de zinc, le formyl-m-xylide (Merz et Gasiorowski) :

$$C^{2}O^{2}(C^{16}H^{11}Az) = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{9}Az.$$
$$C^{18}H^{9}Az + 2H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{18}H^{10}O^{4};$$

2° Lorsqu'on distille, dans un courant d'hydrogène, un mélange de phosphate m-trixylénique et de cyanure de potassium :

$$Ph(C^{16}H^{9})^{3}O^{8} + 3C^{2}AzK = PhK^{3}O^{8} + 3C^{16}H^{9}.C^{2}Az.$$

(1) Fittig et Laubinger, *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CXI, 269.

On obtient ainsi l'o-xylonitrile ($CH^3 : CH^3 : CAz = 1.2.4$), fournissant par saponification l'acide xylique fusible à 126 degrés (Kreysler);

3° En traitant la m-xylidine par la méthode de Sandmeyer. A un mélange formé de 12 grammes de m-xylidine, 20 grammes d'acide chlorhydrique et 80 grammes d'eau, on ajoute peu à peu 7 grammes de nitrite de sodium, dissous dans 20 grammes d'eau; on verse ensuite le soluté diazoïque dans une solution de cyanure de cuivre, chauffé à 90 degrés (Bimkoff). Le rendement est de 60 pour 100. En somme, ce procédé de synthèse consiste à substituer le cyanogène aux éléments de l'amidogène de la base aromatique :

$$C^{16}H^9(AzH^2) + C^2AzH = AzH^3 + C^{16}H^9(C^2Az).$$

Par saponification, le nitrile ainsi obtenu fournit un acide fusible à 126 degrés. A cet effet, on le distille dans la vapeur d'eau, on le transforme en amide et on saponifie ce dernier à 170 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré (B.).

Pour préparer l'acide xylique, Ador et Meier font passer un courant d'oxychlorure de carbone dans du m-xylène pur (obtenu par la décomposition du xylènesulfonate de sodium au moyen de l'acide sulfurique), en présence d'un excès de chlorure d'aluminium; pour favoriser la réaction, on chauffe de temps en temps à 100 degrés, ce qui fournit un chlorure xylique, sans doute d'après l'équation suivante :

$$C^{16}H^{10} + C^2O^2Cl^2 = HCl + C^{18}H^9ClO^2,$$

que l'eau dédouble en acide chlorhydrique et en acide xylique :

$$C^{18}H^9ClO^2 + H^2O^2 = HCl + C^{18}H^{10}O^4.$$

Le produit de la réaction est versé dans l'eau, lavé à la lessive de soude, puis distillé. Cette réaction est analogue à celle qui a été appliquée à la benzine et au toluène par Ador, Crafts et Friedel.

L'oxychlorure de carbone pourrait théoriquement donner naissance à trois acides isomériques avec le m-xylène, comme l'indiquent les schémas suivants :

CO²H, 1, 2 CH³, 3, 4 CH³, 5, 6

Acide xylique.

Fig. 30.

CO²H, 1, 2, 3 CH³, 4, 5 CH³, 6

Acide mésitylénique.

Fig. 31.

CO²H, 1, 2 CH³, 3, 4, 5, 6 CH³

Acide (v-)xylique.

Fig. 32.

L'expérience démontre qu'il ne se forme dans cette réaction que l'acide fusible à 126 degrés (1.2.4).

L'acide xylique cristallise dans l'eau en fines aiguilles; dans l'alcool, en

grands prismes clinorhombiques. Il fond à 126 degrés (Kékulé) et bout à 267 degrés, sous la pression de 0m,727 (Ador et Meier), à 274 degrés (Beilstein et Hirzel); il peut être sublimé sans décomposition. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud.

Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en m-xylène :

$$C^{18}H^{10}O^4 = C^2O^4 + C^{16}H^{10}.$$

Oxydé par le mélange chromique étendu, il se transforme en acide xylidique, $C^{18}H^8O^8$.

Le *sel d'ammonium*, qui est très soluble dans l'eau, peut être obtenu en petits cristaux prismatiques, décomposables lorsqu'on veut les dessécher à 100 degrés (M. et A.).

Le *xylate de baryum*, $C^{18}H^9BaO^4$, se dépose d'une solution très concentrée en lames épaisses, constituant une masse cristalline, rayonnée, qui commence à se décomposer vers 160 degrés.

Le *xylate de calcium*, $C^{18}H^9CaO^4 + H^2O^2$, est en prismes clinorhombiques, durs, transparents, peu solubles dans l'eau (K.).

Le *xylate d'argent*, $C^{18}H^9AgO^4$, est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition. Il est plus soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en faisceaux d'aiguilles microscopiques (M. et A.).

Le *chlorure*, $C^{18}H^9ClO^2$, qu'on prépare facilement en attaquant l'acide libre par le perchlorure de phosphore, cristallise en longues aiguilles, fusibles à 26 degrés, bouillant à 234-236 degrés.

Acide bromoxylique.

Équiv... $C^{18}H^9BrO^4$.
Atom... $C^9H^9BrO^2 = (CH^3)^2.C^6H^2Br.CO^2H$.

$[CO^2H : CH^3 : CH^3 : Br = 1.2.4...5 (?)]$.

SYN. — *Acide bromopseudocuminique.*

Il a été préparé d'abord par Sussenguth, en oxydant 1 partie de bromopseudocumène avec une solution acétique contenant 2 parties d'acide chromique; puis par Gunther, en bromant directement l'acide xylique.

Il cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles. Ce qui reste dissous après refroidissement peut être obtenu par concentration et addition d'acide chlorhydrique, qui diminue la solubilité. Il fond à 172-173 degrés; il peut être sublimé en aiguilles mates, qui sont très solubles dans l'alcool.

Fondu avec la potasse caustique, il fournit trois oxacides, fusibles à 144 degrés, 153 degrés et 170°,5, ce dernier seul bleuissant par le chlorure ferrique (Gunther).

Le *sel de potassium*, qui est très soluble, se dépose par la concentration en fines aiguilles hydratées et rayonnées, ou en prismes efflorescents, perdant leur eau sous la cloche sulfurique.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{8}BrBaO^{4} + 3H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles fines, solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{8}BrCaO^{4} + H^{2}O^{2}$, présente les mêmes caractères que le précédent.

Les sels des métaux pesants s'altèrent par la chaleur (S.).

VII

ACIDE P-XYLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{3}.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : CH^{3} : CH^{3} = 1.3.4)$.

Syn. — *Acide mp-diméthylbenzoïque.*

Il prend naissance, en même temps que le précédent, dans l'oxydation du pseudocumène (Fittig et Laubinger). Le nitrile a été obtenu par Jacobsen en faisant fondre l'o-xylosulfonate de potassium avec du cyanure de potassium ; on obtient le même résultat en remplaçant le sel sulfoné par le phosphate trixylénique (ortho).

Il cristallise dans l'alcool en prismes aciculaires, concentriques, fusibles à 165 degrés (K.), à 163 degrés (J.), fort peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition, très solubles dans l'alcool. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en o-xylène. Par une ébullition longtemps prolongée avec de l'acide azotique étendu, il se transforme en acide xylidique, $C^{16}H^{8}O^{8}$.

Le *p-xylate de baryum*, $C^{18}H^{9}BaO^{4} + 2H^{2}O^{2}$, est sous forme d'aiguilles très solubles dans l'eau.

Le *p-xylate de calcium*, $C^{18}H^{9}CaO^{4} + 3$ Aq, cristallise en aiguilles flexibles, minces, très différentes des cristaux durs du xylate correspondant (K.).

Le *nitrile*, $C^{18}H^{9}Az$, est un liquide bouillant à 230-232 degrés (Kreysler).

Acide nitroxylique.

Équiv... $C^{18}H^{9}AzO^{8} = C^{18}H^{9}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{4}H^{9}AzO^{4} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{2}(AzO^{2}).CO^{2}H$.

On nitre le cumène avec l'acide azotique fumant, ce qui fournit un nitrocumène fusible à 71 degrés, bouillant à 265 degrés ; on l'oxyde ensuite par le mélange chromique (Schaper).

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 195 degrés, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, à peine solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{8}BaBrO^{4} + 9$ Aq, cristallise en aiguilles concentriques, solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{8}CaBrO^{4} + 3\,H^{2}O^{2}$, également soluble, ressemble au précédent.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{9}BrO^{4})$, cristallise en fines aiguilles, qui fondent à la chaleur de la main (Schaper).

VIII

ACIDE MÉSITYLÉNIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{3}.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : CH^{3} : CH^{3} = 1.3.5)$.

Syn. — *Acide (s-)mm-diméthylbenzoïque.*

Il a été préparé en 1866 par Fittig, en oxydant le mésitylène (triméthylbenzine symétrique) avec de l'acide azotique, étendu de deux fois son volume d'eau. Après quinze à dix-huit heures d'ébullition, au réfrigérant ascendant, le carbure est converti en un acide blanc, peu soluble dans l'eau: c'est de l'acide mésitylénique contenant des produits nitrés. On le distille dans la vapeur d'eau, en continuant l'opération tant qu'il se dépose des cristaux dans le tube réfrigérant. Pour retirer de l'eau la petite quantité dissoute, on sature par le carbonate de sodium, on évapore et on précipite par l'acide chlorhydrique. Pour enlever le dérivé nitré qu'il contient encore, on le fait bouillir avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique; le produit qui se dépose par le refroidissement est lavé à l'eau, puis transformé en sel sodique, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique; on achève la purification par une cristallisation dans l'alcool.

Sa formation répond à celle de l'acide benzoïque par l'oxydation du toluène :

$$C^{14}H^{8} + 3\,O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$
$$C^{18}H^{12} + 3\,O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{10}O^{4}.$$

Gunther, Frölich et Looss l'ont obtenu synthétiquement en faisant passer à 205 degrés un courant d'oxyde de carbone sur un mélange d'éthylate et d'alcoolate de sodium, ou encore d'éthylate et de valérianate de sodium; avec l'éthylate et l'acétate de sodium, chauffé à 240 degrés avec de la poudre de zinc, on observe la formation des acides butyrique, diméthylacétique et mésitylénique; ce dernier passe au-dessus de 300 degrés.

L'acide mésitylénique cristallise dans l'alcool en prismes rhomboïdaux obliques, incolores, fusibles à 166 degrés; il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles très fines avant de fondre; il commence déjà par se sublimer, puis il se volatilise sans décomposition à une température élevée.

Oxydé par le mélange chromique, l'acide mésitylénique donne de l'acide acétique, de l'acide uvitique, $C^{18}H^{8}O^{8}$, et de l'acide mésitique, $C^{18}H^{6}O^{12}$.

Le *sel de sodium*, $C^{18}H^{9}NaO^{4}$, est une masse cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{9}CaO^{4}$, se dépose en croûtes cristallines d'une dissolution aqueuse (F.).

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{9}BaO^{4}$, cristallise en grands prismes soyeux, incolores (Fittig).

Le *sel de magnésium*, $C^{18}H^{9}MgO^{4} + 5Aq$, est en prismes monocliniques, solubles dans l'eau, à peu près autant à froid qu'à chaud ; il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther (Fittig et Brückner).

Le *sel de zinc*, $C^{18}H^{9}ZnO^{4}$, se sépare en fines aiguilles par le refroidissement d'une solution aqueuse et bouillante ; il est peu soluble dans l'eau.

Le *sel de nickel*, $C^{18}H^{9}NiO^{4}$, se dépose en croûtes cristallines, peu solubles, d'un vert clair. Il en est de même du *sel de manganèse*, qui est couleur de chair.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{9}AgO^{4}$, obtenu par double décomposition, est en fines aiguilles, très brillantes, à peine solubles dans l'eau. Il renferme un équivalent d'eau (Hall et Remsen).

L'*éther mésitylénique*, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{10}O^{4})$, est un liquide incolore, possédant l'odeur agréable de la rose, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il bout à 241 degrés et se concrète vers zéro en une masse cristalline (Fittig et Brückner).

ACIDE P-CHLOROMÉSITYLÉNIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{9}ClO^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{9}ClO^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{2}Cl.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : CH^{3} : Cl : CH^{3} = 1.3.4.5)$.

Il se forme en faisant bouillir pendant quarante-huit heures le chloromésitylène avec de l'acide azotique d'une densité de 1,4, étendu de deux fois son volume d'eau.

Il est fort peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement sous forme d'une poudre jaunâtre ; il cristallise dans l'alcool en prismes monocliniques. Il se colore vers 200 degrés, sans entrer en fusion et ne peut être sublimé sans décomposition ; il se volatilise difficilement dans la vapeur d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{8}ClBaO^{4} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise de sa solution aqueuse bouillante en aiguilles incolores, groupées sphériquement. Il est peu soluble à froid.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{8}ClCaO^{4} + 5Aq$, est plus soluble que le précédent. Il cristallise en belles aiguilles groupées en faisceaux.

ACIDES BROMOMÉSITYLÉNIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{9}BrO^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{9}BrO^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{2}Br.CO^{2}H$.

1° *Acide o-bromomésitylénique.*

($CO^{2}H : Br : CH^{3} : CH^{3} = 1.2.3.5$).

SYN. — *Acide α.*

Il prend naissance, en même temps qu'un peu du dérivé *para*, lorsqu'on fait digérer pendant vingt-quatre heures l'acide mésitylénique avec du brome; il se forme encore lorsqu'on échange contre du brome le groupe nitré de l'acide nitromésitylénique.

Schmitz traite l'acide sec par une molécule de brome à froid, dans un tube scellé; on transforme le produit en sels barytiques, celui du sel β étant le moins soluble et le moins abondant.

Il cristallise dans l'alcool en prismes orthorhombiques (Calderon); il est peu soluble dans l'eau, et une dissolution bouillante l'abandonne par le refroidissement en longues et fines aiguilles. Il fond à 146-147 degrés, et, après s'être concrété, à 137-138 degrés (S.).

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{8}BrBaO^{4} + H^{2}O^{2}$, est en fines aiguilles, petites, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{8}BrBaO^{4} + 2H^{2}O^{2}$, forme de grands cristaux incolores, clinorhombiques, assez solubles dans l'eau.

2° *Acide p-bromomésitylénique.*

($CO^{2}H : Br : CH^{3} : CH^{3} = 1.4.3.5$).

SYN. — *Acide β.*

Il a été obtenu par Fittig et Storer, en oxydant le bromomésitylène au moyen du mélange chromique ou de l'acide azotique. Il se forme aussi par bromuration directe (S.), et en échangeant le groupe nitré de l'acide β-nitromésitylénique contre du brome (S.).

Il est à peine soluble dans l'eau froide et cristallise dans l'alcool en prismes incolores, clinorhombiques, fusibles à 214-215 degrés (S.), à 212 degrés (F. et S.), sublimables à une température plus élevée.

Le *sel de baryum*, peu soluble dans l'eau froide, cristallise de sa solution bouillante en fines aiguilles anhydres.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{8}BrCaO^{4} + 5Aq$, est en fines aiguilles capillaires, très solubles dans l'eau.

Acide dibromomésitylénique.

Équiv... $C^{18}H^{8}Br^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}Br^{2}O^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}HBr^{3}.CO^{2}H$.

Sussenguth l'a obtenu en attaquant le dibromomésitylène par l'acide chromique en solution acétique. La réaction est énergique et va en partie trop loin, même avec une quantité insuffisante d'acide chromique; on précipite par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'alcool faible.

Il se dépose d'une solution aqueuse bouillante en petites aiguilles incolores, fusibles à 194-195 degrés, moins solubles dans la benzine que dans l'alcool. On peut le sublimer en aiguilles brillantes, sans décomposition.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{7}CaBr^{2}O^{10} + 8\,Aq$, cristallise en aiguilles ou en grandes tables quadratiques.

Le *sel de baryum*, $2\,C^{18}H^{7}BaBr^{3}O^{8} + 7\,Aq$, est en prismes compacts, assez solubles dans l'eau.

ACIDES NITROMÉSITYLÉNIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{9}AzO^{8} = C^{18}H^{9}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{9}AzO^{4} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{2}(AzO^{2}).CO^{2}H$.

1° *Acide o-nitromésitylénique.*

$(CO^{2}H : AzO^{2} : CH^{3} : CH^{3} = 1.2.3.5)$.

SYN. — *Acide α.*

D'après Schmitz, lorsqu'on attaque l'acide mésitylénique par l'acide nitrique fumant, les deux acides isomériques, prévus par la théorie, prennent naissance simultanément. Ils fournissent des sels de baryum différemment solubles, le plus soluble α cristallisant en aiguilles, le moins soluble β en tables.

L'acide α, retiré du sel barytique le plus soluble, fond à 210-211 degrés, quelles que soient les circonstances. Il est peu soluble dans l'eau et cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles déliées; l'alcool et l'éther l'abandonnent à l'évaporation spontanée en aiguilles plus volumineuses, paraissant appartenir au type anorthique.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{8}Ba(AzO^{4})O^{4} + 2\,H^{2}O^{2}$, qui est très soluble dans l'eau bouillante, cristallise en fines aiguilles concentriques.

Le *sel de calcium* se dépose lentement d'une solution concentrée en longues aiguilles soyeuses.

Le *sel de magnésium*, également très soluble, se sépare de sa solution sirupeuse, sous la cloche sulfurique, en croûtes cristallines.

L'*éther α-nitromésitylénique*, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{9}AzO^{8})$, cristallise dans l'alcool en tablettes fusibles à 64-65 degrés (Schmitz).

2° *Acide p-nitromésitylénique.*

($CO^2H : CH^3 : AzO^2 : CH^3 = 1.3.4.5$).

Syn. — *Acide β.*

Il a été trouvé en 1866 par Fittig et Brückner, comme produit accessoire, dans l'oxydation du mésitylène au moyen de l'acide azotique étendu; on a vu plus haut qu'il se forme en même temps que son isomère, en attaquant l'acide mésitylénique par l'acide azotique fumant. Emerson l'a préparé au moyen du nitromésitylène et d'une solution acétique d'acide chromique (1).

Il est à peine soluble dans l'eau froide; sa solution bouillante l'abandonne par le refroidissement en cristaux compacts. Il cristallise dans l'alcool en prismes volumineux, clinorhombiques (Calderon). Suivant Schmitz, son point de fusion présente plusieurs particularités curieuses.

Mis en liberté de son sel de baryum, il cristallise dans l'eau en tables fusibles à 175-176 degrés (S.), à 179 degrés (Jacobsen); recristallisé dans l'alcool, il se présente sous forme de grands cristaux qui ne fondent plus qu'à 218 degrés. Une nouvelle cristallisation du sel de baryum reproduit les mêmes phénomènes : l'acide mis en liberté fond à 174-176 degrés, puis à 218 degrés après cristallisation dans l'alcool. La même chose a lieu lorsqu'on passe par le sel de calcium. Après avoir été fondu à 218 degrés, il reste en surfusion et ne se concrète guère que vers 161-162 degrés, pour fondre à 174-178 degrés; si pendant cette dernière fusion, en portant même la température vers 200 degrés, on y introduit une parcelle de l'acide cristallisé dans l'alcool, il se concrète aussitôt et ne fond plus qu'à 218 degrés (Schmitz). L'acide de Fittig et Brückner, qui reste comme résidu dans la préparation de l'acide mésitylénique, présente constamment les mêmes anomalies dans son point de fusion, ce qui conduit à l'identifier avec l'acide de Schmitz.

Le *p-nitromésitylénate de baryum*, $C^{18}H^8Ba(AzO^4)O^5 + 2H^2O^2$, cristallise par le refroidissement lent de sa solution saturée à chaud en tablettes clinorhombiques. Fittig l'a obtenu avec une molécule ou avec trois molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^8Ca(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, fort peu soluble à froid, se dépose de sa solution bouillante en longues aiguilles incolores, clinorhombiques (S.).

Le *sel d'argent* est anhydre (F. et B.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{18}H^9AzO^8)$, cristallise en longues aiguilles, fusibles à 72 degrés (S.).

(1) *American chem. Journ.*, VIII, 269.

IX

ACIDE HYDROCINNAMIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^4 = C^6H^5(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^2 = C^6H^5.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide homotoluylique, Acide benzylacétique, Acide β-phénylpropionique.*

Fig. 13.

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il a été obtenu en 1862 par Alexejew et Erlenmeyer en traitant l'acide cinnamique par l'amalgame de sodium :

$$C^{18}H^8O^4 + H^2 = C^{18}H^{10}O^4.$$

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant trois ou quatre heures, l'acide cinnamique avec une solution très concentrée d'acide iodhydrique :

$$C^{18}H^8O^4 + HI = C^{18}H^9IO^4.$$
$$C^{18}H^9IO^4 + HI = C^{18}H^{10}O^4 + I^2.$$

On agite le produit de la réaction avec du bisulfite de sodium pour enlever l'iode libre ; l'acide mis en liberté est une huile qui se concrète peu à peu, que l'eau bouillante dissout et qui se dépose par le refroidissement en aiguilles incolores (Popow) ;

2° Lorsqu'on attaque le chlorure phényléthylique, provenant de l'action du chlore sec sur l'éthylbenzine, par le cyanure de potassium, ce qui fournit le nitrile phénylpropionique :

$$C^{16}H^9Cl + C^2AzK = KCl + C^{18}H^9Az.$$

On le décompose à chaud par une solution alcoolique de potasse caustique, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque :

$$C^{18}H^9Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{18}H^{10}O^4.$$

Après avoir chassé l'alcool, on sursature par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther; celui-ci, à l'évaporation, laisse un liquide jaunâtre, qui se concentre bientôt en une masse cristalline, fusible à 46°,5 (Fittig et Kiesow);

3° En chauffant pendant plusieurs heures à 200 degrés l'éther sodacétique avec du chlorure de benzyle. On ajoute de l'eau, on sépare par distillation fractionnée la portion qui passe à 240-260 degrés et on la saponifie par la potasse alcoolique. Le liquide alcalin, privé d'alcool, puis saturé d'acide chlorhydrique, abandonne un corps oléagineux, qui se concrète en longues aiguilles fusibles à 47 degrés, bouillant à 280 degrés (Sesemann);

4° Lorsqu'on chauffe à 180 degrés l'acide benzylmalonique, obtenu en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le dérivé sodique de l'éther malonique (Conrad) :

$$C^6H^3(C^{14}H^7)O^8 = C^2O^4 + C^{18}H^{10}O^4;$$

5° En attaquant à 135 degrés l'acétate de benzyle par le sodium, ce qui fournit un liquide bouillant au delà de 300 degrés, l'hydrocinnamate de benzyle (hydrocinnaméine), $C^{32}H^{16}O^4$. L'acide correspondant, fusible à 46 degrés, s'obtient en saponifiant cet éther par la baryte et décomposant le sel de baryum par l'acide chlorhydrique (Conrad et Hodgkinson) :

$$C^{14}H^6(C^{18}H^{10}O^4) + H^2O^2 = C^{14}H^8O^2 + C^{18}H^{10}O^4.$$

6° Enfin, l'acide hydrocinnamique se forme en petite quantité dans la fermentation de l'albumine du blanc d'œuf, à côté des acides butyrique et valérianique (Salkowski) ; dans la fermentation de la fibrine, de la cervelle de bœuf, en présence de l'eau et à une température de 35-40 degrés.

L'acide hydrocinnamique se prépare en prenant pour point de départ l'acide cinnamique qu'on soumet à l'action de l'hydrogène naissant.

Erlenmeyer met l'acide en suspension dans 24 à 25 parties d'eau, puis ajoute de l'amalgame de sodium en proportions équimoléculaires; on agite jusqu'à ce que le mercure soit liquéfié et que la liqueur soit faiblement alcaline ; on ajoute alors une quantité d'amalgame un peu plus considérable que la première fois. L'opération terminée, on neutralise par l'acide sulfurique et on concentre à moitié, ce qui permet au sulfate de sodium de se déposer. En ajoutant alors un peu d'acide sulfurique à l'eau mère, il se sépare un liquide huileux, qui ne tarde pas à se prendre en masse ; on lave à l'eau, on dessèche et on distille, de manière à recueillir ce qui passe à 280 degrés. Il faut éviter une cristallisation dans l'alcool, car les cristaux sont accompagnés d'homotoluate d'éthyle. Une dissolution aqueuse, saturée à froid, fournit à basse température des aiguilles très fines, pouvant acquérir jusqu'à trois pouces de longueur ; une dissolution saturée à chaud abandonne, par le refroidissement, la plus grande partie de l'acide sous forme d'une huile qui se prend en masse, une autre se déposant en longues aiguilles (E.).

Gabriel et Zimmermann chauffent pendant une heure, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, de l'acide cinnamique avec quatre fois son poids d'acide iodhydrique et le tiers de son poids de phosphore rouge ; après refroi-

dissement, l'huile surnageante, qui se prend en masse, est dissoute dans l'ammoniaque, puis précipitée par l'acide chlorhydrique. On distille ensuite pour recueillir ce qui passe à 280 degrés. Le rendement est de 80 pour 100 du poids de l'acide cinnamique employé.

PROPRIÉTÉS.

L'acide hydrocinnamique cristallise dans l'eau en longues aiguilles, et dans l'alcool en prismes qui paraissent appartenir au système clinorhombique. Il fond à 47 degrés (Erlenmeyer), à 48°,7 (Weger); entre 50 et 60 degrés, il est sous forme d'un liquide mobile, incolore, transparent. Il bout à 279°,8 (corr.), à 280 degrés sous la pression de $0^m,754$ (E.), par conséquent à 15 degrés au-dessus de son homologue inférieur, l'acide α-toluique; il se volatilise aisément avec la vapeur d'eau. Ses vapeurs se condensent d'abord en un liquide qui ne peut être refroidi jusqu'à 25 degrés sans se solidifier ; lorsqu'on y plonge un thermomètre, la solidification s'opère et la température monte brusquement jusqu'à 42 degrés ; il se forme une masse rayonnée, constituée par des aiguilles très cassantes, qu'on peut réduire en poudre fine. Il est plus dense que l'eau, car la densité prise au point de fusion est égale à 1,07115. Il se dissout dans 168 parties d'eau à 20 degrés (E.); il est plus soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en gouttelettes huileuses. Il se dissout dans l'alcool, qui l'éthérifie avec la plus grande facilité ; il est soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique glacial.

Fondu avec la soude, il se dédouble en acide carbonique et en benzine, avec un peu de diphényle. Théoriquement, on devrait obtenir de l'acide carbonique et de l'éthylbenzine ou un mélange de benzine et d'éthylène :

$$C^{18}H^{10}O^4 - C^2O^4 = C^{16}H^{10} = C^{12}H^6 + C^4H^4.$$

Avec le mélange chromique, on obtient de l'acide benzoïque ; avec l'acide nitrique fumant, des dérivés nitrés ; avec le brome, de l'acide p-bromohydrocinnamique, etc. Pris à l'intérieur, il se transforme dans l'organisme en acide hippurique (Salkowski), qui est éliminé par les urines.

Pour faire l'expérience, on donne à des chiens 2 grammes de phénylpropionate de sodium mêlé aux aliments ; on concentre l'urine, on acidule par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther alcoolisé. A l'évaporation, l'éther abandonne de l'acide hippurique.

L'acide hydrocinnamique décompose les carbonates. La solution potassique ne précipite pas les chlorures de calcium, de baryum et de magnésium, le sulfate de manganèse, les azotates de nickel et de cobalt. Avec l'azotate d'argent, il se fait un précipité caséeux, soluble à l'ébullition, cristallisant par le refroidissement en écailles nacrées. Le sulfate de zinc donne un précipité caillebotté, soluble dans beaucoup d'eau bouillante ; l'azotate de cuivre, un précipité floconneux d'un gris bleu ; le sublimé, un précipité soluble dans l'eau bouillante ; le perchlorure de fer, un précipité couleur isabelle ; le perchlorure de chrome,

un précipité floconneux, d'un vert clair, devenant gris verdâtre à l'ébullition. L'acétate de plomb fournit une masse poisseuse, soluble dans beaucoup d'eau.

L'*hydrocinnamate de potassium*, $C^{18}H^9KO^4$, est en larges aiguilles, brillantes, très solubles (E.).

Le *sel d'ammonium*, $C^{18}H^9(AzH^4)O^4$, est en petites lamelles, très solubles dans l'eau, perdant facilement une partie de l'ammoniaque qu'elles contiennent (Giacosa).

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^4+H^2O^2$, se dépose par évaporation au bain-marie en larges aiguilles, brillantes, groupées en étoiles ; sous la cloche sulfurique, il cristallise en grandes tables, presque rectangulaires, perdant leur eau de cristallisation à 125 degrés (E.). Fittig et Kiesow ont obtenu un sel ayant pour formule :

$$2\,C^{18}H^9CaO^4 + 3\,Aq.$$

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^9BaO^4$, cristallise en larges aiguilles, assez solubles dans l'eau (E.). Il retient une molécule d'eau de cristallisation.

Les sels ci-dessus se préparent par l'action directe de l'acide sur les carbonates correspondants.

Le *sel de zinc*, $C^{18}H^9ZnO^4$, est en lamelles brillantes, perlées (1).

Le *sel de plomb*, $C^{18}H^9PbO^4+Aq$, se prépare en précipitant une solution de sel potassique par l'acétate neutre de plomb. Il est en aiguilles fines, enchevêtrées, fusibles à 79 degrés, perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés (E.).

Le *sel de cuivre*, $C^{18}H^9CuO^4$ (à 130 degrés), est sous forme d'une poudre d'un bleu verdâtre, peu soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^9AgO^4$, cristallise en feuilles nacrées, incolores, dont la teinte se fonce lentement à l'air. Il est à peine soluble dans l'eau froide.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{18}H^{10}O^4)$, est un liquide bouillant à 238-239 degrés, ayant pour densité 1,0455 à zéro et 1,018 à 49 degrés (E.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{18}H^{10}O^4)$, bout à 249 degrés ; sa densité à zéro est de 1,0343, et de 0,9925 à 49 degrés (E.).

L'*éther propylique normal*, $C^6H^6(C^{18}H^{10}O^4)$, bout à 261 degrés ; sa densité à zéro est égale à 1,0152 (Weger).

L'*éther isoamylique*, $C^{10}H^{10}(C^{18}H^{10}O^4)$, bout à 291-293 degrés (corr.) ; il a pour densité 0,9807 à zéro, et 0,952 à 49 degrés (E.).

L'*éther benzylique*, $C^{14}H^6(C^{18}H^{10}O^4)$, qui passe vers 295 degrés à la distillation, possède une densité de 1,074 à 21 degrés (Conrad et Hodgkinson).

(1) Stöckly, *Journ. f. prakt. Chemie* [2], XXIV, 20.

Produits de substitution de l'acide hydrocinnamique.

ACIDES CHLORHYDROCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{9}ClO^{4}$.
Atom... $C^{8}H^{9}ClO^{2}$.

1° *Acide ortho* [$C^{6}H^{4}Cl.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$].

Préparé par Gabriel et Hersberg en faisant bouillir l'acide o-chlorocinnamique avec 10 parties d'acide iodhydrique et du phosphore amorphe ; on ajoute de l'eau, on filtre, on reprend le résidu par l'ammoniaque et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Cristallisé dans l'eau, l'acide hydrocinnamique o-chloré se présente sous forme d'aiguilles ou de lamelles fusibles à 96°,5. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide dont il dérive.

2° *Acide méta* [$C^{6}H^{4}Cl.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$].

Se prépare, comme le précédent, au moyen de l'acide m-chlorocinnamique, de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. On fait bouillir pendant une heure avec un acide bouillant à 117 degrés.

Lamelles d'un blanc de neige, fusibles à 77-78 degrés (G. et H.).

3° *Acide para* [$C^{6}H^{4}Cl.CH^{2}.CH^{2}CO^{2}H$].

Obtenu par Gabriel et Herzberg en hydrogénant comme précédemment l'acide p-chlorocinnamique.

Cristaux fusibles à 124 degrés.

4° *Acide phényl-β-chloropropionique.*

($C^{6}H^{5}.CHCl.CH^{2}.CO^{2}H$).

Il a été obtenu par Glaser en ajoutant de l'acide chlorhydrique fumant à une solution concentrée d'acide phényl-lactique :

$$C^{18}H^{10}O^{6} + HCl = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{9}ClO^{4}.$$

On le purifie en le dissolvant dans l'alcool et en précipitant le soluté par l'eau.

Erlenmeyer sature de gaz chlorhydrique une solution d'acide cinnamique

dans l'acide acétique cristallisable, enlève ce dernier par évaporation au-dessus de la potasse caustique et reprend le résidu par le sulfure de carbone.

Il cristallise en lamelles fusibles à 126 degrés. La chaleur le dédouble en acide cinnamique et en acide chlorhydrique; la soude, même à froid, le décompose en acide carbonique, chlorure de sodium et styrol :

$$C^{18}H^{9}ClO^{4} + NaHO^{2} = C^{2}O^{4} + NaCl + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{8}.$$

ACIDE PHÉNYLDICHLOROPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}Cl^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}Cl^{2}O^{2} = C^{6}H^{5}.CHCl.CHCl.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide dichlorohydrocinnamique.*

Il a été obtenu :

1° Par Glaser, en soumettant l'acide phénylchlorolactique à l'action de l'acide chlorhydrique fumant :

$$C^{18}H^{9}ClO^{6} + HCl = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{8}Cl^{2}O^{4};$$

2° Par Erlenmeyer, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution sulfocarbonique d'acide cinnamique.

Il cristallise en lamelles brillantes, monocliniques (Haushoffer), qui fondent en brunissant légèrement à 162-164 degrés (E.). Il est à peine soluble dans l'eau; l'eau bouillante le décompose lentement, une solution sodique le dédouble rapidement avec production de styrolène chloré :

$$C^{18}H^{8}Cl^{2}O^{4} + NaHO^{2} = C^{2}O^{4} + NaCl + C^{16}H^{7}Cl.$$

ACIDES BROMHYDROCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{9}BrO^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{9}BrO^{2}$.

1° *Acide ortho* [$C^{6}H^{4}Br.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$].

($CO^{2}H : Br = 1.2$).

Il paraît prendre naissance lorsqu'on soumet directement à l'action du brome l'acide hydrocinnamique (Göring) (1). Gabriel le prépare régulièrement en chauffant l'acide o-bromocinnamique avec 1 partie de phosphore rouge et 20 parties d'acide iodhydrique.

L'acide acétique l'abandonne sous forme d'une masse dentelée, fusible à 97-97 degrés, très soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique glacial, fort peu dans le sulfure de carbone.

(1) Göring, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XV, 2298.

2° *Acide méta* [$C^6H^4Br.CH^2.CH^2.CO^2H$].

($CO^2H : Br = 1.3$).

On transforme l'acide m-nitrocinnamique en acide amidé et celui-ci en acide diazoïque qu'on traite par l'acide bromhydrique, ce qui fournit l'acide m-bromocinnamique; on fait bouillir ce dernier avec de l'acide iodhydrique et du phosphore.

Il cristallise dans l'acide acétique ordinaire en prismes fusibles à 75 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme (Gabriel).

On peut prendre pour point de départ l'acide bromamido-hydrocinnamique, qu'on obtient en attaquant à l'ébullition par l'acide chlorhydrique l'acide bromacétamido-hydrocinnamique. Pour cela, 1 partie de chlorhydrate est dissoute dans 5 parties d'eau et 10 parties d'alcool; en ajoutant une solution de nitrite de sodium, il se dépose des prismes incolores qui, après cristallisation dans l'acide acétique, fondent à 75 degrés (G.).

3° *Acide para* [$C^6H^4Br.CH^2.CH^2.CO^2H$].

($CO^2H : Br = 1.4$).

Il prend naissance par l'action du brome à froid sur l'acide hydrocinnamique sec. A 160 degrés, par exemple, les vapeurs de brome ne fournissent que de l'acide cinnamique (Glaser) :

$$C^{18}H^{10}O^4 + Br^2 = 2HBr + C^{18}H^8O^4.$$

Gabriel le prépare régulièrement au moyen de l'acide p-nitrocinnamique, qu'on transforme successivement en acide amidé par le sulfate ferreux ammoniacal, puis en acide p-diazocinnamique avec le nitrite de sodium. Traité au bain-marie par l'acide bromhydrique, ce dérivé diazoïque donne lieu à un précipité qui se colore peu à peu en violet; on le dissout dans une lessive de soude, on décolore par le noir, et on obtient finalement des aiguilles jaunâtres, fusibles à 251-253 degrés.

On peut aussi plus simplement ajouter 1,5 partie de brome, dissous dans 50 parties d'eau, à 1 partie d'acide hydrocinnamique dissous dans 60 parties d'eau chaude. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud à 50 pour 100, ou dans le sulfure de carbone (Gabriel et Zimmermann).

Il est insoluble dans l'eau froide; l'alcool faible l'abandonne en aiguilles aplaties qui distillent sans altération à 250 degrés, sous une pression de 30-34 millimètres. Fort peu soluble dans l'eau bouillante, il est au contraire très soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone. A l'oxydation, il donne de l'acide p-bromobenzoïque (Glaser et Buchanan).

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{8}BrBaO^{4}$, est anhydre à 100 degrés. Il cristallise en petits prismes.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{8}BrAgO^{4}$, est une poudre amorphe, que l'eau décompose à 175 degrés, avec formation de bromure d'argent (Glaser).

4° *Acide phényl-β-bromopropionique.*

($C^{6}H^{5}.CHBr.CH^{2}.CO^{2}H$).

Il a été obtenu en 1867 par Glaser, au moyen de l'acide phényl-lactique et de l'acide bromhydrique fumant :

$$C^{18}H^{10}O^{6} + HBr = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{9}BrO^{4}.$$

Fittig et Binder abandonnent à froid, pendant plusieurs jours, l'acide cinnamique au contact d'une solution d'acide bromhydrique saturée à zéro.

Dans l'espoir de fixer de l'acide bromhydrique sur des corps non saturés, Anschütz et Kinnicutt ont trouvé que 200 grammes d'acide acétique cristallisable dissolvent 137 grammes d'acide bromhydrique ; cette solution saturée, chauffée à 100 degrés avec de l'acide cinnamique, laisse déposer par refroidissement de l'acide bromhydrocinnamique.

L'acide phényl-β-bromopropionique cristallise dans le chloroforme en prismes monocliniques (Bodewig), fondant à 137 degrés et commençant à se décomposer à 143 degrés (Binder) ; maintenu pendant quelque temps à 150 degrés, il perd tout son acide bromhydrique et il reste de l'acide cinnamique comme résidu. Il est très soluble dans l'éther et l'alcool absolu, beaucoup moins dans le sulfure de carbone, ce qui le différencie de l'acide cinnamique.

Bouilli avec 10 parties d'eau, il donne lieu à deux réactions distinctes : une partie se transforme en acide cinnamique et bromhydrique, tandis qu'une autre se change en acide phényl-lactique, par suite de l'échange d'une molécule d'acide bromhydrique contre une molécule d'eau :

$$C^{18}H^{9}BrO^{4} + H^{2}O^{2} = HBr + C^{18}H^{10}O^{6}.$$

On observe en même temps, par suite d'une décomposition plus profonde, la production d'un peu d'acide carbonique et de styrol :

$$C^{18}H^{9}BrO^{4} = HBr + C^{2}O^{4} + C^{16}H^{8}.$$

La réaction ci-dessus, observée par Glaser, est un moyen avantageux pour préparer l'acide phényl-lactique.

Les réactions précédentes sont beaucoup plus rapides avec des solutions alcalines.

ACIDES DIBROMHYDROCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^8Br^2O^4$.
Atom... $C^9H^8Br^2O^2$.

1° *Acide αβ-phényldibromopropionique.*

($C^6H^5.CHBr.CHBr.CO^2H$).

Il a été obtenu en 1863 par Schmitt en faisant réagir le brome sur l'acide cinnamique, à la température ordinaire :

$$C^{18}H^8O^4 + Br^2 = C^{18}H^8Br^2O^4.$$

Glaser chauffe l'acide phénylbromolactique avec de l'acide bromhydrique fumant :

$$C^{10}H^9BrO^6 + HBr = H^2O^2 + C^{10}H^8Br^2O^4.$$

Stockmeier traite l'acide α-bromocinnamique par de l'acide acétique glacial, saturé d'acide bromhydrique.

Pour le préparer, Fittig ajoute simplement à de l'acide cinnamique, dissous dans le sulfure de carbone, la quantité de brome théorique, dissoute également dans le sulfure de carbone.

Il cristallise en lamelles ou en cristaux monocliniques (Bodewig), fusibles à 195 degrés (Glaser), à 201 degrés (St.) ; il se dissout bien dans l'éther, mal dans le sulfure de carbone. L'amalgame de sodium le convertit en acide hydrocinnamique.

Bouilli avec de l'eau, il se dédouble en acides carbonique, cinnamique et phénylbromolactique, aldéhyde phénylacétique et bromostyrol. Il est décomposé, même à froid, par une solution alcaline. Avec la potasse alcoolique, on obtient de l'acide bromhydrique, deux acides bromocinnamiques isomères, un peu de styrol et d'acide phénylactique.

Le *sel de sodium*, $C^{18}H^7Br^2NaO^4$, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il donne avec le perchlorure de fer un précipité blanc, jaunâtre ; il précipite en blanc par l'acétate de plomb, le perchlorure d'étain et l'azotate mercureux (Schmitt).

Le *sel de baryum*, encore moins stable que le précédent, se prépare en saturant une solution alcoolique de l'acide par l'eau de baryte. Par évaporation dans le vide, il se dépose des prismes droits, tabulaires, décomposables à 100 degrés, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{18}H^8Br^2O^4)$, cristallise dans l'éther en prismes monocliniques, fusibles à 117 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{18}H^8Br^2O^4)$, cristallise dans l'éther et dans le chloro-

forme en gros prismes monocliniques, fusibles à 69 degrés (Anschütz et Kinnicutt).

L'éther propylique normal, $C^6H^6(C^{18}H^8Br^2O^4)$, fond à 23 degrés (A. et K.).

2° *Acide dibromhydrocinnamique.*

($C^6H^5.C^2H^2Br^2.CO^2H$).

Obtenu par Glaser en faisant réagir directement deux molécules de brome sur l'acide cinnamique.

Masse cristalline très soluble dans l'alcool, que l'eau à l'ébullition ou la potasse alcoolique décompose en acide bromhydrique et aldéhyde α-toluylique (Erlenmeyer).

ACIDE PHÉNYLTRIBROMOPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^7Br^3O^4$.
Atom... $C^9H^7Br^3O^2 = C^6H^5.CHBr.CBr^2.CO^2H$.

On l'obtient en fixant du brome sur les acides phénylbromacryliques isomères; on le purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone (Glaser).

Kinnicutt et Palmer placent sous une cloche, avec la quantité théorique de brome, l'acide β-monobromocinnamique pur; après trente-six heures le brome est complètement absorbé; on purifie l'acide par cristallisation dans le chloroforme.

Il cristallise dans l'alcool faible en petites aiguilles plates, monocliniques (Haushofer), fusibles à 151 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme.

Bouilli dans dix fois son poids d'eau, il est décomposé avec séparation d'un liquide volatilisable dans la vapeur d'eau, tandis que le soluté abandonne par le refroidissement un produit cristallin. Le liquide volatil est un dibromostyrol, la substance cristallisée est l'acide α-monobromocinnamique. Enfin, il reste en dissolution un corps qui paraît être l'acide phényldibromolactique.

Acide isophényltribromopropionique.

Équiv... $C^{18}H^7Br^3O^4$.
Atom... $C^9H^7Br^3O^2 = C^6H^5.CBr^2.CHBr.CO^2H$ (?).

Stockmeier fait réagir le brome sur l'acide poly-p-bromocinnamique.

Il cristallise dans la benzine en prismes fusibles à 138 degrés (St.); à 148 degrés, il perd de l'acide bromhydrique. Il est peu soluble dans le sulfure de carbone, davantage dans la benzine et le chloroforme, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau chaude le décompose à la manière de son isomère.

ACIDES PHÉNYLCHLOROBROMOPROPIONIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{8}ClBrO^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}ClBrO^{2}$.

1° *Acide* α [$C^{6}H^{5}$.CHCl.CHBr.CO^{2}H].

Obtenu par Glaser en faisant réagir à 100 degrés l'acide chlorhydrique fumant sur l'acide phénylbromolactique.

Il se dépose dans le chloroforme en tablettes monocliniques (Haushofer), fusible à 182 degrés. Une ébullition prolongée dans l'eau le dédouble en ses générateurs, avec un peu d'aldéhyde phénylacétique et de bromostyrol.

2° *Acide* β [$C^{6}H^{5}$.CHBr.CHCl.CO^{2}H].

On chauffe à 50 degrés une solution d'acide phénylchlorolactique dans de l'acide bromhydrique saturé à zéro.

Il cristallise dans le chloroforme en tablettes monocliniques, fusibles à 184°,5. Il est plus facilement décomposé par l'eau bouillante que son isomère : il se résout en acide bromhydrique, chlorostyrol et acide carbonique, à côté d'un peu d'acide phénylchlorolactique et d'aldéhyde phénylacétique.

Acide phénylchlorodibromopropionique.

Équiv... $C^{18}H^{7}ClBr^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{7}ClBr^{2}O^{2} = C^{6}H^{5}$.CHBr.CBrCl.$CO^{2}$H.

Forrer l'a préparé au moyen du brome et de l'acide phénylchloropropionique (1). Il cristallise dans l'alcool en tablettes, fusibles à 136 degrés.

ACIDES IODHYDROCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{9}IO^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{9}IO^{2} = C^{6}H^{4}I.C^{2}H^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

1° *Acide ortho* [CO^{2}H:I=1.2].

Il a été préparé par Gabriel et Herzberg en faisant bouillir l'acide o-iodocinnamique avec 10 parties d'acide iodhydrique et de phosphore amorphe; on le purifie par cristallisation dans l'eau. Il ne faut pas prolonger l'action des réactifs, afin de ne pas s'exposer à transformer le tout en acide hydrocinnamique.

Lamelles cristallisées, fusibles à 102-103 degrés.

(1) Forrer, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XVI, 855.

2° *Acide méta* [$CO^2H:I=1.3$].

Se prépare comme le précédent au moyen de l'acide m-chlorocinnamique (G. et H.).

Lamelles incolores, fusibles à 65-66 degrés. Ce point de fusion très bas semble indiquer la présence d'un peu d'acide hydrocinnamique.

3° *Acide para* [$CO^2H:I=1.4$].

Poudre jaunâtre, qu'on obtient en réduisant par l'acide iodhydrique et le phosphore l'acide p-iodocinnamique.

Il fond à 140-141 degrés (G. et H.).

4° *Acide phényliodopropionique.*

($C^6H^5.CHI.CH^2CO^2H$).

Il se prépare en traitant une solution aqueuse concentrée d'acide phényl-actique par l'acide iohydrique fumant (Glaser), ou encore en faisant réagir à froid sur l'acide cinnamique une solution d'acide iodhydrique saturé à zéro (Fittig et Binder).

Il cristallise dans le sulfure de carbone en petits cristaux fusibles à 119-120 degrés. Il est peu stable, car il se décompose déjà à son point de fusion et il perd de l'iode à 120 degrés. La potasse alcoolique le décompose à froid, avec formation de styrol. Suivant Popoff, lorsqu'on fait réagir sans précaution l'acide iodhydrique sur l'acide cinnamique, on n'obtient que de l'acide hydrocinnamique :

$$C^{18}H^8O^4 + HI = C^{18}H^9IO^4.$$
$$C^{18}H^9IO^4 + HI = C^{18}H^{10}O^4 + I^2.$$

Bouilli avec de l'eau, il reproduit presque complètement ses générateurs; avec une solution alcaline, on n'obtient guère que de l'acide iodhydrique et du styrol.

ACIDES NITROHYDROCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^9AzO^8 = C^{18}H^9(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^9H^4AzO^4 = C^6H^4(AzO^2).C^2H^4.CO^2H$.

1° *Acide orthonitré.*

($CO^2H : AzO^2 = 1.2$).

Il se forme lorsqu'on attaque à chaud l'acide nitroamidohydrocinnamique par une solution alcoolique d'acide azoteux (G. et Z.).

Pour le préparer, on dissout dans l'alcool absolu l'acide diazonitrohydrocinnamique et on fait bouillir lentement ; dès que l'azote s'est dégagé et que l'alcool a été chassé, il reste des cristaux imprégnés d'huile, dont l'ammoniaque extrait un acide qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il est en petits cristaux jaunes, fusibles à 113 degrés. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se transforme en hydrocarbostyrile.

Le liquide huileux, qui imprègne les cristaux, est de l'éther nitrohydrocinnamique. Il donne à la saponification l'acide ortho.

L'*o-nitrohydrocinnamate d'argent*, $C^{18}H^8Ag(AzO^4)O^4$, se dissout dans l'eau bouillante et se dépose par le refroidissement en lamelles étoilées (A. et Z.).

2° *Acide métanitré.*

($CO^2H : AzO^2 = 1.3$).

On réduit l'acide m-nitro-p-hydrocinnamique, fusible à 163-164 degrés, en ajoutant à sa solution chaude dans l'ammoniaque une solution chaude de sulfate ferreux (195 parties d'acide pour 1668 parties de sel ferreux); on porte à l'ébullition et l'opération est terminée lorsqu'une portion filtrée et concentrée donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité cristallin, soluble dans un excès de réactif; s'il reste des flocons insolubles, c'est que la réduction est incomplète. La réduction étant effectuée, on filtre, on concentre et on obtient le dérivé amidé. On dissout 3 parties de ce dernier dans 14 parties d'acide azotique et 40 parties d'alcool, on ajoute 6 à 7 parties de nitrite d'éthyle dissous dans l'éther alcoolique, ce qui fournit un dérivé diazoïque que l'alcool transforme, avec éthérification partielle, en une masse huileuse, partiellement soluble dans l'ammoniaque; en la chauffant pendant quelques heures dans de l'acide chlorhydrique concentré, il se dépose, par le refroidissement, de longues aiguilles jaunes, constituant l'acide m-nitré.

Il fond à 117-118 degrés; il est très soluble dans l'acide acétique et dans l'éther, beaucoup moins dans l'alcool et la benzine, fort peu dans le sulfure de carbone et dans l'eau froide.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit l'acide métamidé, à l'état de chlorhydrate (Gabriel et Steudemann).

3° *Acide paranitré.*

($CO^2H : AzO^2 = 1.4$).

Il se forme, en même temps que son isomère ortho, lorsqu'on dissout l'acide hydrocinnamique, dans l'acide nitrique d'une densité de 1,5 (Glaser); mais la séparation est facile, car l'acide para est beaucoup moins soluble dans l'eau (Beilstein et Kuhlberg).

Il cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles aplaties, à peine

solubles dans l'eau froide ; une solution alcoolique bouillante l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles, fusibles à 163-164 degrés.

Le mélange chromique le convertit en acide p-nitrobenzoïque. Chauffé à 130 degrés avec de l'eau, il donne beaucoup d'acide p-nitrocinnamique (C. Müller).

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{8}(AzO^{4})CaO^{4} + H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* présente exactement les mêmes caractères.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{18}H^{9}(AzO^{4})O^{4}]$, est en petits cristaux aplatis, incolores, fusibles à 33-34 degrés, facilement solubles dans l'eau, surtout à chaud (B. et K.).

Acide dinitrohydrocinnamique.

Équiv... $C^{18}H^{8}Az^{2}O^{12} = C^{18}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}Az^{2}O^{6} = C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}.C^{2}H^{4}.CO^{2}H$.

$(C^{2}H^{4} : AzO^{2} : AzO^{2} = 1.2.4)$.

On le prépare en ajoutant peu à peu 6 parties d'acide hydrocinnamique dans 6 parties d'acide nitrique fumant, puis on verse dans le mélange, sans refroidir, 40 parties d'acide sulfurique. En versant le tout dans l'eau, il se sépare environ 7 parties d'acide dinitré, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, avec addition, au besoin, d'un peu de noir animal lavé (Gabriel et Zimmermann).

Il se dépose dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 126°,5, assez solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, moins solubles dans le chloroforme et la benzine chaude, insolubles dans l'éther et le sulfure de carbone. Le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique donne l'amidohydrocarbostyrile.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{7}Ag(AzO^{4})^{2}O^{4}$, peut s'obtenir en petits cristaux lorsqu'on le fait cristalliser dans beaucoup d'eau chaude.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{18}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{4}]$, qu'on prépare avec l'alcool et le gaz chlorhydrique, forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 32 degrés, solubles dans les dissolvants usuels (G. et Z.).

ACIDES BROMONITROHYDROCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{8}BrAzO^{8} = C^{18}H^{8}Br(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}BrAzO^{2} = C^{6}H^{3}Br(AzO^{2}).C^{2}H^{4}.C^{2}H$.

1° *Acide p-bromo-o-nitrohydrocinnamique.*

$(C^{2}H^{4} : AzO^{2} : Br = 1.2.4)$.

Il se forme en échangeant contre du brome l'amidogène de l'acide orthonitro-p-amidohydrocinnamique.

Lorsqu'on dissout, dans huit fois son poids d'acide nitrique, l'acide p-bromo-

cinnamique, l'addition de glace détermine la précipitation d'un liquide visqueux, qui se solidifie et qui cristallise dans le sulfure de carbone en une masse jaunâtre, fondant de 75 à 105 degrés et représentant un mélange de l'acide ci-dessus et du suivant. Dissous dans l'ammoniaque et additionné d'eau bouillante, ce mélange fournit par le chlorure de baryum un sel de l'acide p-bromo-o-nitré.

L'acide libre cristallise dans l'alcool étendu en cristaux jaunâtres, plats, fusibles à 141-142°,5. Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne le p-bromhydrocarbostyrile.

2° *Acide p-bromo-m-nitrocinnamique.*

$(C^2H^4 : AzO^2 : Br = 1.3.4)$.

On le retire des eaux mères de la préparation précédente à l'état de sel barytique; on le purifie en passant par le sel de calcium.

Il fond à 90-95 degrés et fournit par réduction, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, l'acide p-bromo-amidohydrocinnamique (G. et Z.).

Le *sel de calcium* cristallise en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau.

3° *Acide o-nitrophényl-β-bromopropionique.*

$[C^6H^4(AzO^2).CHBr.CH^2.CO^2H]$.

On chauffe pendant une demi-heure à 100 degrés, en tubes scellés, 10 grammes d'acide o-nitrocinnamique avec 100 grammes d'acide acétique glacial saturé d'acide bromhydrique à zéro, en agitant fréquemment pour dissoudre l'acide nitré. Par le refroidissement, la majeure partie du produit se dépose; on peut extraire le reste au moyen du chloroforme. On traite le tout par la benzine bouillante qui s'empare des impuretés, puis on fait cristalliser ce qui reste dans le chloroforme.

Il se présente sous forme de beaux cristaux monocliniques, d'un jaune pâle, fondant vers 135 degrés en se décomposant. Il est très soluble dans les dissolvants usuels, excepté dans la benzine.

L'eau bouillante l'attaque avec formation d'indoxyle; il résiste au contraire à l'acide sulfurique. Bouilli avec un excès d'alcali, il reproduit son régénérateur; mais, si on ajoute à froid un excès d'une dissolution de carbonate de sodium sur l'acide pulvérisé, la dissolution sodique se colore en rouge clair et le produit de la réaction se sépare brusquement : il se forme un corps qui répond à la formule de l'acide nitrocinnamique, le lactone de l'acide β-phényl-lactique, par suite de la perte d'une molécule d'acide bromhydrique :

$$C^{18}H^8(AzO^4)BrO^4 - HBr = C^{18}H^7AzO^8,$$

en atomes :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzO^2. \\ CHBr.CH^2.CO^2H \end{array} \right. = HBr - C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzO^2 \\ CH.CH^2 \\ \dot{O}-\dot{C}O. \end{array} \right.$$

Chose curieuse, avec une solution chaude de carbonate sodique, il ne se forme pas trace de lactone : le produit de la réaction est un mélange de styrol, d'acide nitrocinnamique et d'acide nitrophényl-lactique (Einhom).

4° *Acide m-nitrophényl-β-bromopropionique.*

($C^6H^4(AzO^2).CHBr.CH^2.CO^2.H$).

Pausnitz le prépare en chauffant pendant une demi-heure à 100 degrés, en tubes scellés, l'acide m-nitrocinnamique avec 5 parties d'acide acétique glacial saturé à zéro d'acide bromhydrique. Au contact de l'eau glacée, il se sépare un liquide huileux, qui ne tarde pas à se solidifier. On lave, on sèche et on dissout le résidu dans la benzine, puis on précipite par la ligroïne à zéro.

Il fond à 96 degrés. Il est soluble dans l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, l'alcool absolu ; il est très peu soluble dans la ligroïne et le toluène bouillants. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid sans l'altérer ; à chaud, la décomposition est complète.

Traité par les alcalis, il reproduit l'acide m-nitrocinnamique ; avec l'eau bouillante, il y a surtout formation d'acide carbonique et de m-nitrostyrol ; une solution bouillante de carbonate sodique donne du m-nitrostyrol, de l'acide nitrocinnamique et de l'acide nitrophényl-lactique.

5° *Acide p-nitrophényl-β-bromopropionique.*

[$C^6H^4(AzO^2).CHBr.CH^2.CO^2H$].

Basler chauffe pendant deux et trois heures, à 100 degrés, le p-nitrocinnamate d'éthyle avec cinq fois son poids d'acide bromhydrique, dissous à zéro dans l'acide acétique glacial. Par le refroidissement, l'acide se sépare en beaux cristaux, qu'on lave avec l'acide acétique étendu, puis à l'eau ; on le purifie par cristallisation dans l'acétone ou dans l'alcool absolu. Le rendement est presque théorique.

Il fond à 170-172 degrés en se décomposant. Il est soluble dans l'alcool chaud, l'acétone, l'acide acétique cristallisable, peu soluble dans la ligroïne, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. L'eau le décompose à l'ébullition. L'acide sulfurique le dissout à froid et le décompose à chaud ; l'acide étendu le transforme en acide p-nitrophényl-lactique, qui se scinde lui-même avec la plus grande facilité en eau et acide p-nitrocinnamique.

Chauffé avec vingt fois son poids d'eau, il fournit du p-nitrostyrol et de l'acide p-nitrophényl-lactique, le tout accompagné d'un peu d'acide nitrocinnamique. Le carbonate sodique à l'ébullition fournit les mêmes produits. La potasse, à froid, donne le lactone correspondant, beaucoup d'acide nitrolactique, et une très petite quantité de nitrostyrol ; en dissolution alcoolique, on n'obtient que de l'acide p-nitrocinnamique. Traité par l'ammoniaque, en quantité théorique, il se transforme en lactone β, fusible à 90 degrés ; mais en présence d'un excès de réactif, il se produit l'alanine β, fusible à 170 degrés.

L'éther éthylique, $C^4H^4(C^{18}H^8BrAzO^8)$, cristallise en lamelles fusibles à 80-81 degrés. C'est un corps très stable, qui n'est décomposé que très lentement par l'eau et par le carbonate sodique, même à l'ébullition. Il ne se forme dans cette réaction ni p-nitrostyrol, ni acide nitrophényl-lactique, mais seulement de l'acide p-nitrocinnamique (Basler).

ACIDES NITROPHÉNYLDIBROMOPROPIONIQUES.

Équiv... $C^{18}H^7Br^2AzO^8 = C^{18}H^7Br(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^9H^7Br^2AzO^4 = C^6H^4(AzO^2).CHBr.CHBr.CO^2H$.

1° *Acide ortho.*

Il se forme par la combinaison directe du brome avec l'acide o-nitrocinnamique (Baeyer).

Il cristallise dans la benzine en aiguilles courtes, fondant vers 180 degrés en se décomposant, avec production d'une trace d'indigo. Il se dissout très peu dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude. Chauffé avec une lessive de soude, il se scinde en acides bromhydrique et o-nitropropiolique, puis en isatine; chauffé avec la soude ou le carbonate de baryum, il donne du bleu d'indigo, tandis qu'il y a production d'indol avec la soude et la limaille de zinc.

L'éther méthylique, $C^2H^2(C^{18}H^7Br^2AzO^8)$, fond à 98-99 degrés (B.).

L'éther éthylique, $C^4H^4(C^{18}H^7Br^2AzO^8)$, cristallise en prismes monocliniques, fusibles à 71 degrés (C. Müller).

2° *Acide para.*

Obtenu par Drewsen en fixant le brome sur l'acide p-nitrocinnamique.

Il cristallise dans l'acide acétique en prismes rhombiques, fondant à 217-218 degrés. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, assez soluble dans l'acide acétique glacial, beaucoup moins dans la benzine et à peine dans la ligroïne.

Ses sels sont peu stables, car ils sont décomposés par l'eau bouillante.

Au contact d'une lessive de soude, le sel sodique se détruit avec formation d'acides p-nitrocinnamique et p-nitrophénylpropiolique; avec une solution alcoolique de potasse, on obtient la quantité théorique en acide nitrophénylpropiolique.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^6CaBr^2AzO^8$, cristallise en aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^6BaBr^2AzO^8$, qui est assez soluble dans l'eau froide, cristallise en prismes monocliniques.

L'éther éthylique, $C^4H^4(C^{18}H^7Br^2AzO^8)$, cristallise en prismes monocliniques (Haushofer), qui fondent à 110-111 degrés (Müller).

X

ACIDE HYDRATROPIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^4 = C^6H^5(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^2 = CH^3.CH(C^6H^5).CO^2H$.

SYN. — *Acide α-phénylpropionique.*

Lorsqu'on traite l'acide atropique, $C^{18}H^8O^4$, isomère de l'acide cinnamique, par l'amalgame de sodium, il fixe une molécule d'hydrogène et se transforme en acide hydratropique, isomérique avec l'acide β-phénylpropionique :

$$C^{18}H^8O^4 + H^2 = C^{18}H^{10}O^4.$$

C'est un corps huileux, incristallisable, encore liquide à — 20 degrés ; il est plus lourd que l'eau ; il bout à 264-265 degrés (Fittig et Wurster) et se volatilise dans la vapeur d'eau. Le permanganate, en solution alcaline, le transforme en acide atrolactique, $C^{18}H^{10}O^6$.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^4 + 3\,Aq$, cristallise en aiguilles. Dans une dissolution aqueuse chaude, il retient seulement une molécule d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^9AgO^4$, est un sel anhydre, qui se dépose sous forme d'écailles (K.).

Dérivés de substitution.

ACIDES CHLORHYDRATROPIQUES.

Équiv... $C^{18}H^9ClO^4$.
Atom... $C^9H^9ClO^2$

1° *Acide α.*

$[CH^3.CCl(C^6H^5).CO^2H]$.

Le chlorure de cet acide a été préparé par Ladenburg en soumettant l'acide tropique $C^{18}H^{10}O^6$ à l'action du perchlorure de phosphore (Ladenburg). Il se forme encore lorsqu'on abandonne pendant plusieurs heures l'acide atrolactique au contact d'une solution d'acide chlorhydrique saturé à zéro (Merling) :

$$C^{18}H^{10}O^6 + HCl = H^2O^2 + C^{18}H^9ClO^4.$$

Il se dépose dans la ligroïne en cristaux fusibles à 73-74 degrés (M.), à 80 degrés (L.), décomposables vers 110 degrés, volatils dans la vapeur d'eau.

Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans le sulfure de carbone. Bouilli avec une lessive de soude, il ne donne pas de styrol.

2° *Acide* β.

$[CH^2Cl.CH(C^6H^5).CO^2H]$.

SYN. — *Acide β-chlorophénylpropionique.*

Spiegel l'a obtenu en chauffant pendant quatre heures, vers 130 degrés, la cyanhydrine du méthylbenzoyle avec deux fois son volume d'acide chlorhydrique fumant :

$$C^{18}H^9AzO^2 + H^2O^2 + 2\,HCl = AzH^4Cl + C^{18}H^9ClO^4.$$

Merling chauffe à 100 degrés, en tubes scellés, 10 grammes d'acide atropique avec 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant; il se sépare un liquide huileux qui se prend en masse à l'ouverture des tubes et qu'on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone bouillant.

Il cristallise en petits prismes rectangulaires, brillants, incolores, fusibles, à 86-88 degrés (M.), à 88-89 degrés (S.). Il est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme bouillant. Il se décompose vers 170 degrés; chauffé dans un courant d'air sec, il se sublime en cristaux soyeux, fusibles à 87-88 degrés (M.).

Traité par 25 parties d'eau, additionné d'un léger excès de carbonate de potassium, il se dissout sans altération ; mais, à l'ébullition, il laisse passer avec la vapeur d'eau quelques gouttelettes huileuses de styrol, la majeure partie se transformant en acide tropique, $C^{18}H^{10}O^6$:

$$C^{18}H^9ClO^4 + H^2O^2 = HCl + C^{18}H^{10}O^6.$$

L'acide chlorhydratropique, dérivé du méthylbenzoyle, se comporte de la même manière.

L'acide atropique et l'acide chlorhydrique fumant s'unissent aussi à froid, mais très lentement, et le produit d'addition se comporte comme ci-dessus.

ACIDES BROMHYDRATROPIQUES.

Équiv... $C^{18}H^9BrO^4$.
Atom... $C^9H^9BrO^2$.

1° *Acide* α $[CH^3.CBr(C^6H^5).CO^2H]$.

SYN. — *Acide α-bromophénylpropionique.*

Il prend naissance, en même temps que son isomère, lorsqu'on attaque à froid l'acide atropique par l'acide bromhydrique fumant.

Pour l'obtenir pur, Merling traite à froid l'acide atrolactique, $C^{18}H^{10}O^{6}$, par l'acide bromhydrique fumant.

Il cristallise dans un mélange de ligroïne et de sulfure de carbone en tablettes fusibles à 90-91 degrés; la présence d'un peu de l'isomère β abaisse beaucoup ce point de fusion. Il est insoluble dans l'eau, très peu dans la ligroïne, fort soluble, au contraire, dans le sulfure de carbone et dans la benzine. Traité par le carbonate de sodium, il reproduit son générateur, sans fournir trace de styrol. Il se comporte de la même manière avec l'ammoniaque, sous forme d'acide amidé. A l'ébullition, une lessive alcaline le transforme en acides bromhydrique et atrolactique, accompagnés d'un peu d'acide atropique.

2° *Acide* β [$CH^{2}Br.CH(C^{6}H^{5}).CO^{2}H$].

Syn. — *Acide β-bromophénylpropionique.*

Merling le prépare en chauffant à 100 degrés, en vase clos, 10 grammes d'acide atropique avec 200 centimètres cubes d'acide bromhydrique saturé à zéro.

Il cristallise dans le sulfure de carbone en petits prismes fusibles à 93-94 degrés. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Bouilli avec une solution étendue de carbonate de potassium, il se transforme en acides tropique et bromhydrique; il y a en même temps formation de petites quantités de styrol et d'acide atropique. Une solution concentrée d'ammoniaque le convertit en acide amidoatropique, fusible à 169°,5, cristallisant par une évaporation lente en fines aiguilles.

ACIDE DIBROMHYDRATROPIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}Br^{2}H^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{8}Br^{2}O^{2} = C^{6}H^{5}.CBr(CH^{2}Br).CO^{2}H$.

Fittig et Wurster l'ont préparé en faisant des dissolutions sulfocarboniques d'acide atropique et de brome (1).

Il cristallise dans le chloroforme en aiguilles fusibles à 115-116 degrés; il est soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme, surtout à chaud. L'eau le décompose en partie avec formation d'acide carbonique, d'acétophénone et d'acide bromhydrique :

$$C^{18}H^{8}Br^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{2}O^{4} + C^{16}H^{8}O^{2}.$$

Chauffé à 100 degrés avec un peu d'eau, il donne encore de l'acétophénone; mais on observe la formation d'un peu d'acide bromatropique, $C^{18}H^{9}BrO^{4}$. Avec une solution neutre, l'amalgame de sodium donne les acides hydratropique et

(1) Fittig et Wurster, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXCV, 159.

phényl-lactique. La soude, en solution étendue, se comporte comme l'eau; mais, en présence d'un excès de soude et de carbonate de sodium, il se forme surtout de l'acide bromhydrique et de l'acide atroglycérique, $C^{18}H^{10}O^{8}$ (Kast) :

$$C^{18}H^{8}Br^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} = 2HBr + C^{18}H^{10}O^{8}.$$

Il ne se produit alors que très peu d'acétophénone dans cette réaction. Pour faire l'expérience, on emploie parties égales d'eau et d'acide dibromé, avec 4 parties de carbonate de sodium; après vingt-quatre heures, on distille pour chasser le méthylbenzoyle, on acidule et on épuise par l'éther qui s'empare de l'acide atroglycérique.

ACIDE TRIBROMOHYDRATROPIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{7}Br^{3}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{7}Br^{3}O^{2}$.

Fittig et Wurster le préparent en mélangeant des dissolutions sulfocarboniques de brome et d'acide bromatropique.

Il cristallise dans la ligroïne en petites aiguilles fusibles à 150 degrés, très solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone, beaucoup moins dans la ligroïne.

ACIDES NITROHYDRATROPIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{9}AzO^{8} = C^{18}H^{9}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{9}AzO^{4} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CH(CH^{3}).CO^{2}H$.

1° *Acide ortho.*

On ajoute peu à peu de l'acide azotique fumant sur 10 grammes d'acide hydratropique refroidi à zéro, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de coloration brune passagère; on verse la solution dans l'eau froide, ce qui donne une masse gommeuse, semi-fluide, qui se prend, après vingt-quatre heures, en une bouillie cristalline, liquéfiable à une douce chaleur; on obtient une nouvelle quantité de produit en agitant l'eau mère acide avec l'éther. Tout le produit, qui est un mélange des deux isomères ortho et para, est transformé en sel de baryum; par concentration, le sel de baryum de l'acide para se dépose en premier lieu; il est d'ailleurs insoluble dans l'alcool, tandis que le sel ortho, qui est gommeux, est au contraire soluble dans ce véhicule; il est donc facile d'opérer la séparation, à condition de se servir d'alcool absolu (Ténius).

Séparé par l'acide chlorhydrique de son sel de baryum, purifié par dissolution dans l'alcool, décoloration par le noir et cristallisation lente par addition d'eau, l'acide o-nitrohydratropique se dépose en croûtes cristallines, fusibles à 110 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouil-

lante, l'alcool et l'éther, surtout à chaud. Oxydé par le mélange chromique, il se transforme en o-nitrobenzoïque.

Par réduction, il devrait donner l'acide amidohydratropique, $C^{18}H^{9}(AzH^{2})O^{4}$; mais ce corps ne paraît pas exister à l'état libre. Toutefois, lorsqu'on réduit très lentement et à basse température l'acide o-nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se dépose de petites aiguilles blanches, fusibles à 119 degrés, ayant pour composition $C^{18}H^{9}AzO^{2}$. Ce corps, auquel Ténius donne le nom d'*atroxindol*, représente l'anhydride de l'acide o-amidohydratropique :

$$C^{18}H^{9}(AzH^{4})O^{4} + 3H^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{18}H^{9}(AzH^{2})O^{4}.$$
$$C^{18}H^{9}(AzH^{2})O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{16}H^{9}AzO^{2}.$$

C'est un isomère de l'hydrocarbostyrile de Buchanan et de Glaser.

Lorsque la réduction de l'acide o-nitré se fait avec élévation de température, il ne se produit que peu d'atroxindol, mais surtout un corps insoluble dans l'acide chlorhydrique et fusible à 195 degrés. Les sels de l'acide o-nitrohydratropique sont peu stables, car ils sont décomposés par l'eau bouillante.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{8}Ca(AzO^{4})O^{4} + H^{2}C^{2}$, se dépose d'une solution concentrée en aiguilles radiées, solubles dans l'alcool (T.).

2° *Acide para.*

Il se prépare comme il a été dit ci-dessus.

Il est en gros cristaux courts, fusibles à 87-88 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone, non volatil dans la vapeur d'eau.

Oxydé par le mélange chromique, il se convertit en acide p-nitrobenzoïque.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en acide paramidohydratropique, dont le chlorhydrate, $C^{18}H^{9}(AzH^{2})O^{4}.HCl$, attaqué par une solution étendue d'azotite de potassium, se transforme en acide phlorétique, $C^{18}H^{10}O^{6}$:

$$C^{18}H^{9}(AzH^{2})O^{4} + AzHO^{4} = Az^{2} + H^{2}O^{2} + C^{18}H^{10}O^{6}.$$

Le *p-nitrohydratropate de calcium*, $C^{18}H^{8}Ca(AzO^{4})O^{4} + H^{2}O^{2}$, cristallise en prismes courts, incolores, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, qui se présente en cristaux courts, groupés en rosettes, retient également une molécule d'eau de cristallisation ; il est assez soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool absolu.

XI

ACIDE LAUROXYLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{2}$.

Lorsqu'on attaque le camphre par le chlorure de zinc, il passe à la distillation un mélange complexe d'hydrocarbures, qu'on sépare par distillations fractionnées, notamment de la benzine, du toluène, du xylène et du cymène brut bouillant de 150 à 200 degrés; on retire de ce dernier produit un carbure d'hydrogène qui passe de 185 à 188 degrés, ayant pour formule $C^{22}H^{16}$; c'est le laurène (laurol), ayant pour densité 0,887 à 10 degrés.

Oxydé par le mélange chromique, le laurène ne donne guère que des acides oxalique et acétique. Avec l'acide nitrique étendu, on peut isoler un acide qui répond à la formule $C^{18}H^{10}O^{4}$. Il est isomérique avec l'acide xylique, et, pour rappeler son origine, on lui a donné le nom d'acide lauroxylique (Fittig, Kobricht et Jilke).

L'acide lauroxylique cristallise dans l'alcool en mamelons, fusibles à 155 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool.

Par oxydation avec le mélange chromique, il fournit surtout de l'acide acétique.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{9}CaO^{4} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise en longues aiguilles, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{9}BaO^{4} + 2H^{2}O^{2}$, présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent* est anhydre.

XII

ACIDE DE CURTIUS.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{10}O^{2}$.

Suivant Curtius, l'éther éthylique de cet acide prend naissance lorsqu'on fait bouillir pendant deux jours environ l'éther diazoacétique avec 1 partie de toluène, sous une pression de 200 millimètres.

Liquide épais, bouillant à 268-275 degrés, sous une pression de $0^{m},72$; il possède une odeur particulière et distille dans la vapeur d'eau. Il se résinifie sous l'influence de l'acide chlorhydrique, des vapeurs de brome, ou simplement lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau. Les oxydants l'attaquent avec violence.

L'étude de ce corps reste à faire.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{18}H^{10}O^4)$, est un liquide bouillant à 238-239 degrés, sous une pression de $0^m,73$.

XIII

ACIDE O-TOLYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^2 = C^4H^3(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^2 = CH^3.C^6H^4.CH^2.CO^2H$.

Suivant Radziszewski et Wispek, le nitrile de cet acide prend naissance lorsqu'on fait réagir le cyanure de potassium sur le bromure d'o-xylyle, $C^{16}H^9Br$, bouillant à 216-217 degrés, solidifiable à — 22 degrés :

$$C^{16}H^9Br + C^2AzK = KBr + C^{18}H^9Az.$$

On saponifie ensuite ce corps par la potasse caustique :

$$C^{18}H^9Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{18}H^{10}O^4.$$

On peut aussi traiter l'o-toluylacétamide par l'acide chlorhydrique.

L'acide o-toluylacétique cristallise en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 88-89 degrés. Il est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Par oxydation, il fournit de l'acide phtalique.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles soyeuses; il perd une partie de son eau sous la cloche sulfurique.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^9AgO^4$, est un précipité blanc, qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles.

XIV

ACIDE M-TOLYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^4 = C^4H^3(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^9H^{10}O^2 = CH^3.C^6H^4.CH^2.CO^2H$.

Le nitrile se prépare au moyen du bromo-m-xylol et du cyanure de potassium (R. et W.).

Il cristallise en aiguilles brillantes, satinées, fusibles à 61 degrés. Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^{10} + 3Aq$, est en aiguilles soyeuses, qui perdent sous la cloche sulfurique la moitié de leur eau de cristallisation.

Le *sel d'argent* est un précipité caséeux, cristallisable dans l'eau chaude.

XV

ACIDE P-TOLYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{10}O^2 = C^4H^3(C^{14}H^7)O^4 = C^{14}H^6(C^4H^4O^4)$.
Atom... $C^9H^{10}O^2 = CH^3.C^6H^4.CH^2.CO^2H$.

Obtenu par l'action du cyanure de potassium sur le bromure de paraxylyle (ω-bromo-p-xylol), $C^{16}H^9Br$, et décomposition du nitrile formé par l'hydrate de potassium.

Il se présente sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 89 degrés. Il se dissout dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement en lamelles brillantes.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^9CaO^4 + 3Aq$, cristallise en groupes étoilés, formés d'aiguilles brillantes, qui perdent leur eau de cristallisation dans le vide sec.

Les *sels de plomb*, *de cuivre* et *de fer* sont des précipités blancs.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^9AgO^4$, cristallise dans l'eau en aiguilles minces, brillantes, peu solubles à froid, très solubles dans l'eau bouillante (R. et W.).

En hydrogénant l'acide p-tolylglyoxylique, $C^{18}H^8O^6$, au moyen de l'iode et du phosphore rouge, Claus et Kroseberg ont obtenu un acide qui devrait être identique avec l'acide p-tolylacétique, mais les propriétés qu'on lui assigne sont différentes, notamment le point de fusion. En effet, Claus et Kroseberg ont obtenu des cristaux fusibles à 74 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et l'eau bouillante (1).

Le *sel de sodium*, $C^{18}H^9NaO^4$, cristallise avec une molécule d'eau; il en est de même des *sels de calcium* et *de baryum*.

L'*éther éthylique* est un liquide bouillant à 240 degrés (Cl. et K.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES XYLIQUES ET DE LEURS ISOMÈRES.

Ador et Meyer. — Synthèse et dérivés de l'acide xylique. *Soc. chim.*, XXXIV, 597.
Alexeyeff et Erlenmeyer. — Action de l'hydrogène naissant sur l'acide cinnamique. *Rép. de chim. pure*, IV, 231 (1862).
Anschütz et Kinnicutt. — Acide bromhydrocinnamique. *Soc. chim.*, XXXI, 458.
Aschenbrandt. — Paradiéthylbenzine; acide éthylbenzoïque. *Soc. chim.*, XL, 224.
Barth et Schreder. — Action de la soude sur les acides aromatiques. *Soc. chim.*, XXXIV, 177.
Basler. — Acide p-nitrophényl-β-bromopropionique. *Soc. chim.*, XLII, 283.
Binder. — Produits d'addition de l'acide cinnamique. *Soc. chim.*, XXX, 44.
Binskoff. — Préparation du m-xylonitrile; transformation de l'acide xylique en diméthylanthragallol. *Soc. chim.*, XLVIII, 427.
Buchanan et Glaser. — Acide nitrophénylpropionique. *Soc. chim.*, XIII, 77.
Claus et Wollner. — Sur le méthyl-p-xylylacétone : acide isoxylique. *Soc. chim.*, XLVI, 377.

(1) Claus et Kroseberg, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XX, 2051.

Conrad. — Transformation de l'acide benzylmalonique en acide phénylpropionique. *Soc. chim.*, XXXIII, 71.
Conrad et Hodgkinson. — Synthèses d'acides gras aromatiques. *Soc. chim.*, XXVIII, 399; XXXII, 205.
Curtius. — Sur l'éther diazoacétique. *Soc. chim.*, XLV, 902.
Einhorn. — Dérivés de l'acide o-nitrocinnamique. *Soc. chim.*, XLII, 383.
Erlenmeyer. — Préparation et propriétés de l'acide homotoluique. *Soc. chim.*, VI, 392.
— Acide phényldichloropropionique. *Soc. chim.*, XXXVII, 13.
Erlenmeyer et Lipp. — Dérivés de l'acide phénylpropionique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 83.
Fittig. — Produits d'oxydation du mésitylène : acide mésitylénique. *Soc. chim.*, VIII, 49.
— Produits d'oxydation du pseudocumène. *Soc. chim.*, XI, 83.
Fittig et Brückner. — Dérivés de l'acide mésitylénique. *Soc. chim.*, X, 416.
Fittig et Hoogewerff. — Acide chloromésitylénique. *Soc. chim.*, XII, 304.
Fittig et Kiesow. — Synthèse de l'acide hydrocinnamique. *Soc. chim.*, XII, 309.
Fittig, Kobrich et Jilke. — Acide lauroxylique. *Soc. chim.*, XI, 80.
Fittig et König. — Produits d'oxydation de l'éthyl et du diéthylphényle. *Soc. chim.*, VIII, 96.
Fittig et Storer. — Dérivés mésityléniques. *Soc. chim.*, XI, 86.
Gabriel. — Dérivés bromés de l'acide hydrocinnamique. *Soc. chim.*, XXXIX, 347.
Gabriel et Herzberg. — Dérivés de l'acide hydrocinnamique. *Soc. chim.*, XLII, 395.
Gabriel et Michael. — Action des agents déshydratants sur les acides anhydres : acide o-éthylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXX, 318 ; XXXI, 93, 248.
Gabriel et Steudemann. — Contributions à l'étude de l'acide hydrocinnamique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 435.
Gabriel et Zimmermann. — Sur l'acide dihydrocinnamique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XXXIII, 313; XXXVI, 81.
Glaser. — Action du chlore et du brome sur l'acide phénylpropionique. *Soc. chim.*, VIII, 112; X, 139.
Gunther. — Sur les acides bromo et oxyxyliques. *Soc. chim.*, XLIV, 369.
Jacobsen. — Acide m-xylène sulfoné : sa transformation en acide xylique. *Soc. chim.*, XXXI, 376.
— Acide isoxylique : sa synthèse. *Soc. chim.*, XXXVII, 262.
— Sur l'hémellithol : acide hémellithyque. *Soc. chim.*, XLVII, 127.
Kast. — Sur les acides atrolactique, phényl-lactique et atroglycérique. *Soc. chim.*, XXXVI, 405.
Kékulé. — Synthèses d'acides aromatiques : acide xylique. *Soc. chim.*, VI, 45.
Kékulé et Thorpe. — Sur l'acide éthylbenzoïque. *Soc. chim.*, XIII, 270.
Kinnicutt et Palmer. — Acide β-phényltribromopropionique. *Soc. chim.*, XXXII, 354.
Koninck. — Acide sulfohydrocinnamique. *Soc. chim.*, XVI, 148.
Kraut. — Sur l'acide atropique et l'acide hydratropique. *Soc. chim.*, XI, 491.
Kreysler. — Transformation des éthers phosphoriques des phénols en nitriles aromatiques. *Soc. chim.*, XLV, 928.
Kuhlberg et Beilstein. — Acide p-hydrocinnamique. *Soc. chim.*, XVII, 326.
Merling. — Produits d'addition de l'acide atropique : acide chlorhydratropique. *Soc. chim.*, XXXVII, 520.
Merz et Gasiorowski. — Production des nitriles en partant des formylamines aromatiques. *Soc. chim.*, XLV, 921.
Popow. — Sur un mode de formation de l'acide homotoluique. *Soc. chim.*, IV, 375.
Prausnitz. — Acide m-nitrophényl-β-propionique. *Soc. chim.*, XLIII, 480.
Radziszewski et Wispek. — Sur quelques dérivés des trois xylènes isomériques : acide o-toluylacétique. *Soc. chim.*, XXXIX, 131.
Salkowski. — Transformation de l'acide phénylpropionique dans l'organisme. *Soc. chim.*, XXXII, 334.
Schaper. — Dérivés du cumène. *Soc. chim.*, VIII, 97.
Schmitt. — Action du brome sur l'acide cinnamique. *Rép. de chim. pure*, V, 571 (1863).
Schmitz. — Produits de substitution de l'acide mésitylénique et constitution de cet acide. *Soc. chim.*, XXXII, 251.
Sesemann (Mlle Lydia). — Sur les acides benzyl et dibenzylacétique. *Soc. chim.*, XXI, 32.
Spiegel. — Synthèse de l'acide chlorhydratropique. *Soc. chim.*, XXXVII, 44.
Sussenguth. — Acides bromoxylique et bromomésitylénique. *Soc. chim.*, XXXIX, 659.
Trinius. — Sur les dérivés de l'acide hydratropique et sur la formation de l'acide phlorétique. *Soc. chim.*, XLV, 726.

IV

ACIDE $C^{20}H^{12}O^4$.

Les acides aromatiques qui répondent à cette formule doivent être encore plus nombreux que ceux qui ont pour formule $C^{18}H^{10}O^4$. Ils dérivent des carbures $C^{20}H^{14}$ dans lesquels 4 volumes d'hydrogène sont remplacés par un égal volume d'oxygène :

$$C^{20}H^{14} + 3O^2 = H^2O^2 + C^{20}H^{12}O^4.$$

Or, ces carbures comprennent les tétraméthylbenzines, diméthyléthylbenzines, diéthylbenzines, méthylpropylbenzines, butylbenzines. Suivant que la substitution porte sur un groupe ou sur un autre, on conçoit qu'il doit en résulter de nombreux isomères. On a décrit jusqu'ici une quinzaine de ces acides, mais quelques-uns d'entre eux sont encore mal connus.

I

ACIDE O-PROPYLBENZOIQUE NORMAL.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4 = C^{14}H^5(C^6H^7)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2 = CH^3.CH^2.CH^2.C^6H^4.CO^2H$.

$(CO^2H : C^3H^7 = 1.2)$.

Lorsqu'on chauffe vers 100 degrés, en tubes scellés, l'acide phtalylpropionique, $C^{22}H^8O^8$, avec 1 partie d'acide iodhydrique concentré, il y a fixation de deux molécules d'hydrogène et une molécule d'acide carbonique est mise en liberté, ce qui donne naissance à un acide propylbenzoïque :

$$C^{22}H^8O^8 + 2H^2 = C^2O^4 + C^{20}H^{12}O^4.$$

Cet acide, qui est isomérique avec l'acide cuminique, cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles très solubles, fusibles à 58 degrés (Gabriel et Michael).

II

ACIDE P-PROPHYLBENZOIQUE NORMAL.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4 = C^{14}H^5(C^6H^7)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2 = CH^3.CH^2.CH^2.C^6H^4.CO^2H$.

$(Co^2H : C^3H^7 = 1.4)$.

Lorsqu'on oxyde, au moyen de l'acide nitrique, étendu d'un peu plus de son volume d'eau, la propylisopropylbenzine, $C^{12}H^4(C^6H^7)^2$, il y a formation de deux

acides différemment solubles dans la benzine : l'acide homotéréphtalique, $C^{18}H^{8}O^{8}$, et l'acide p-propylbenzoïque; ce dernier prenant naissance d'après l'équation suivante (Paterno et Spica) :

$$C^{24}H^{18} + 9O^{2} = 2C^{2}O^{4} + 3H^{2}O^{2} + C^{20}H^{12}O^{4}.$$

L'oxydation de la p-dipropylbenzine normale, dans les mêmes conditions, conduit au même résultat (Kœrner).

Il a été obtenu synthétiquement par R. Meyer en faisant réagir l'acide carbonique sur une solution benzénique de p-bromopropylbenzine, en présence du sodium :

$$C^{12}H^{4}Br(C^{6}H^{7}) + 2Na + C^{2}O^{4} = NaBr + C^{20}H^{11}NaO^{4}.$$

Francken a obtenu le nitrile correspondant au cyanure propylphényle, $C^{12}H^{4}(C^{6}H^{7})C^{2}Az$, en chauffant à 220 degrés, à l'abri de l'air, le propylphénylsénévol avec du cuivre en poudre. Il se manifeste d'abord une forte odeur de carbylamine, puis le nitrile passe à 227-228 degrés. Saponifié par l'acide chlorhydrique à 200 degrés, il fournit l'acide p-propylbenzoïque fusible à 139 degrés :

$$C^{12}H^{4}(C^{6}H^{7})C^{2}Az + 2H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{20}H^{12}O^{4}.$$

Il cristallise dans l'eau en petits prismes brillants; dans l'éther ou dans l'alcool aqueux, en aiguilles incolores, fusibles à 138-139 degrés (P. et S.), à 140 degrés (K.). Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone; on peut le volatiliser dans la vapeur d'eau.

Oxydé par le permanganate de potassium, il ne donne point d'acide oxypropylbenzoïque, mais seulement de l'acide téréphtalique.

Le *sel d'ammonium* est cristallisable et soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^{4} + H^{2}O^{2}$, cristallise en tables incolores et en lamelles satinées.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^{4} + 3Aq$, est en fines aiguilles, satinées, solubles dans l'eau.

Le *sel de strontium*, $2C^{20}H^{11}StO^{4} + 5Aq$, cristallise en lamelles brillantes, assez solubles dans l'eau froide.

Le *sel plombique*, $C^{20}H^{11}PbO^{4} + H^{2}O^{2}$, cristallise en petites aiguilles, à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante (K.).

Le *sel d'argent* est anhydre (F. et S.).

ACIDE NITRO-P-PROPYLBENZOÏQUE.

Équiv... $C^{20}H^{11}(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{11}(AzO^2)O^2 = C^3H^7.C^6H^3(AzO^2).CO^2H$.

1° *Acide ortho.*

Il prend naissance, suivant Widmann, lorsqu'on oxyde l'acide o-nitro-p-propylcinnamique avec une solution alcoolique de permanganate de potassium, ou encore au moyen du mélange chromique ; il y a en même temps formation d'acide o-nitrocuminique. Widmann, en raison de cette dernière circonstance, admet que le groupe nitré est dans la position *ortho;* en outre, il doit contenir le groupe propyle normal, puisqu'il donne par oxydation un dérivé qui contient ce groupe.

Il cristallise dans l'alcool étendu en tablettes fondant à 156 degrés, volatiles dans la vapeur d'eau ; il est à peine soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante.

2° *Acide méta* (?).

Un dérivé nitré, différent du précédent, a été obtenu par Kœrner en dissolvant l'acide libre dans l'acide nitrique fumant ; il faut avoir soin d'empêcher la température de s'élever.

Il cristallise dans l'alcool en longues et larges aiguilles, incolores, fusibles à 113 degrés, volatiles dans la vapeur d'eau ; il est assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^4 + 2\,H^2O^2$, se dépose sous forme de tablettes rectangulaires, incolores, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de strontium*, $C^{20}H^{11}StO^4 + 5\,Aq$, est constitué par des aiguilles groupées en faisceaux (K.).

III

ACIDE O-CUMINIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4 = C^{14}H^5(C^6H^7)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2 = (CH^3)^2.CH.C^6H^4.CO^2H$.

Syn. — *Acide o-isopropylbenzoïque.*

Il a été préparé par Claus et Schulte en prenant pour point de départ l'isopropylbenzine obtenue synthétiquement par l'action du bromure d'isopropyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

Chauffé au bain-marie pendant quatre jours avec deux fois et demie son

poids d'acide sulfurique, ce cumène fournit un mélange de deux acides sulfonés dont le plus abondant est l'acide β-sulfonique ; fondu avec du formiate de sodium, ce dernier se convertit en acide isopropylbenzoïque ou o-cuminique, qu'on peut représenter dans la notation atomique par le schéma suivant :

C.CO²H
1
HC 6
2 C.CH $<^{CH^3}_{CH^3}$
HC 5
3
CH

Fig. 34.

Il est en cristaux non translucides, qui brunissent vers 200 degrés et ne fondent pas encore à 300 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial. Il se sublime sans décomposition et distille avec la vapeur d'eau.

Il résiste à l'oxydation par le mélange chromique, mais il est complètement transformé en acide carbonique et en eau lorsqu'on oxyde par l'acide chromique sa solution dans l'acide acétique cristallisable.

Oxydé par le permanganate de potassium, il ne donne pas d'acide oxycuminique : il se produit de l'acide phtalique, en petite quantité (Cl. et S.).

Le *sel de barym*, $C^{20}H^{11}BaO^4 + H^2O^2$, est en mamelons solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^4 + H^2O^2$, est en fines aiguilles.

Le *sel de magnésium*, $C^{20}H^{11}MgO^4 + 3H^2O^2$, cristallise en aiguilles solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $2C^{20}H^{11}CuO^4 + 5Aq$, est sous forme d'une poudre brune, amorphe, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb* retient un seul équivalent d'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité pulvérulent, anhydre, amorphe (Cl. et S.).

L'*amide*, $C^{20}H^{11}(AzH^2)O^4$, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 124 degrés, fort peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

IV

ACIDE P-CUMINIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4 = C^{14}H^5(C^6H^7)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2 = p\text{-}(CH^3)^2.CH.C^6H^4.CO^2H$.

Syn. — *Acide p-isopropylbenzoïque.*

C'est l'acide le plus anciennement connu et le plus important de la série. Il a été découvert en 1840 par Gerhardt et Cahours en oxydant l'essence oxygénée, cuminol ou hydrure de cumyle, qui se trouve dans l'essence de cumin. Il dérive

régulièrement du cymène ordinaire, ou p-isopropylméthylbenzine (cymol), contenu dans l'essence du *Cuminum cyminum* :

$$C^{20}H^{14} + 3O^2 = H^2O^2 + C^{20}H^{12}O^4.$$

Dans la notation atomique, on le représente par le schéma suivant :

C.CO²H
1
HC 6 2 CH
HC 5 3 CH
4
C
HC<CH³ CH³

Fig. 35.

Il prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium l'acide p-propénylbenzoïque :

$$C^{20}H^{10}O^4 + H^2 = C^{20}H^{12}O^4.$$

On arrive au même résultat au moyen de l'acide iodhydrique (R. Meyer et Rosicki);

2° Lorsqu'on traite le p-bromocumène, dérivé par bromuration de l'isopropylbenzine, par l'acide carbonique et le sodium :

$$C^{18}H^7Br + C^2O^4 + Na^2 = NaBr + C^{20}H^{11}NaO^4.$$

Le carbure bromé, étendu d'un grand excès de benzine, est additionné de sodium en petits fragments, puis traité pendant quarante-huit heures, au bain-marie, par un courant d'acide carbonique humide. On sépare l'excès de métal, on traite le produit formé par l'eau, qui s'empare du carbonate de sodium et du sel sodique de l'acide aromatique. Ce soluté, additionné d'acide chlorhydrique, fournit un précipité volumineux d'acide cuminique (Müller et R. Meyer).

3° L'acide cuminique se forme lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium dans un mélange d'isopropylbenzine et de chlorure d'urée (Gattermann et Schmitt) :

$$C^{18}H^{12} + C^2H^2AzClO^2 = HCl + C^{20}H^{11}(AzH^2)O^2.$$

On hydrate l'amide avec une solution concentrée de potasse caustique :

$$C^{20}H^{11}(AzH^2)O^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{20}H^{12}O^4.$$

Il est à remarquer que, dans ces sortes de synthèses, le groupement amidé se place toujours dans la position para (G. et S.).

Pour préparer l'acide cuminique, on fait fondre de la potasse caustique et on y ajoute goutte à goutte l'essence de cumin ou aldéhyde cuminique : chaque

goutte en tombant sur l'alcali rougit et blanchit bientôt après, en se concrétant et en dégageant de l'hydrogène :

$$C^{20}H^{12}O^{2} + KHO^{2} = C^{20}H^{11}KO^{4} + H^{2}.$$

La masse, dissoute dans l'eau et additionnée d'acide nitrique, laisse déposer d'abondants flocons, qu'on fait cristalliser dans l'alcool (Gerhardt et Cahours).

A 6 grammes de cuminol, Meyer ajoute 30 grammes d'une lessive de soude à 1,25, puis 240 centimètres cubes d'eau contenant 10 grammes de permanganate de potassium. Après quelques heures de repos, on détruit par l'alcool l'acide manganique non attaqué et on précipite par l'acide chlorhydrique. On fait cristalliser le produit dans un mélange formé de 3 parties d'eau et 1 partie d'alcool (Meyer).

Lippmann et Lange chauffent au bain-marie du cuminol avec de l'acide azotique, jusqu'à production de vapeurs nitreuses. Les cristaux qui se déposent sont essorés à la trompe et dissous dans l'ammoniaque ; la solution, lavée à l'éther pour enlever le cuminol, est précipitée par l'acide chlorhydrique. Avec 100 parties de cuminol et 50 parties d'acide azotique, on obtient 60 parties d'acide cuminique fusible à 114 degrés, et 30 parties de matière résinoïde, qui reste en dissolution dans l'éther.

L'acide cuminique cristallise dans l'alcool en tablettes incolores, prismatiques, appartenant au système triclinique (Schabus, Groth) ; sa saveur est franchement acide et il exhale une faible odeur, rappelant celle de la punaise. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 115 degrés (Persoz), à 116°,5 (Jacobsen) ; son poids spécifique à 4 degrés est égal à 1,1625 (Schröder).

Lorsqu'il est pur, il se dissout dans l'acide sulfurique sans coloration. Avec l'acide nitrique fumant et le mélange nitrosulfurique, on obtient des dérivés nitrés.

Soumis à la distillation sèche avec la baryte ou la chaux caustique, il se dédouble nettement en acide carbonique et en cumène ordinaire ou isopropylbenzine (C. et G.) :

$$C^{20}H^{12}O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{12}.$$

Il est attaqué par le perchlorure de phosphore à une température de 50 à 60 degrés ; il se produit de l'oxychlorure de phosphore, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cumyle :

$$C^{20}H^{12}O^{4} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + C^{20}H^{11}ClO^{2}.$$

Le mélange chromique le transforme en acide téréphtalique ; avec une solution de caméléon, il y a d'abord formation d'acide oxypropylbenzoïque, $C^{20}H^{12}O^{6}$, puis d'acide téréphtalique (M. et M.).

Suivant Nencki et Ziegler, le cymène, pris à l'intérieur, passe dans les urines à l'état d'acide cuminique. D'après Hofmann, ce dernier n'éprouve aucune altération dans l'économie et se retrouve sans altération dans les urines (1).

(1) Hofmann, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXIV, 342.

L'acide cuminique, comme ses congénères, est monobasique et ses sels neutres ont pour formule générale $C^{20}H^{11}MO^4$.

Le *sel d'ammonium*, $C^{20}H^{11}(AzH^4)O^4$, se présente sous forme de houppes soyeuses, brillantes, se ternissant à l'air. Soumis à l'action de la chaleur, il perd les éléments de l'eau pour se convertir en cuminamide et en cumonitrile.

Le *cuminate de potassium*, $C^{20}H^{11}BaO^4$, est un sel déliquescent, à cristallisation confuse.

Le *cuminate de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^4 + H^2O^2$, s'obtient en paillettes nacrées, d'une blancheur éclatante, lorsqu'on sature par du carbonate de baryum une dissolution de l'acide libre. Avec une dissolution concentrée faite à chaud, le sel se précipite rapidement, et chaque cristal, en se formant, réfléchit vivement la lumière en présentant les irisations du spectre (Gerhardt). 100 parties d'eau à 20 degrés dissolvent seulement 0,996 de sel anhydre (Beilstein et Kupffer).

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^4 + 5\,Aq$, cristallise en petites aiguilles. 100 parties d'eau à 20°,5 dissolvent 0,81 de sel anhydre.

Le *sel de magnésium*, $C^{20}H^{11}MgO^4 + 3\,H^2O^2$, est en lames nacrées, qui n'abandonnent pas leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique. 100 parties d'eau à 20°,5 prennent 0,825 de sel anhydre (B. et K.).

Le *sel de cuivre* est un précipité bleu clair, insoluble dans l'eau.

Le *sel plombique* est un précipité blanc, également insoluble.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{11}AgO^4$, qui se prépare avec le nitrate d'argent et une solution de cuminate d'ammonium, est sous forme d'un précipité blanc, caillebotté, noircissant rapidement à la lumière. A la calcination, il laisse un résidu de carbure d'argent, d'une couleur jaune et mate ; à la distillation sèche, il fournit de l'acide carbonique, du cumène et de l'acide cuminique (Gerhardt).

ACIDE CUMINIQUE ANHYDRE.

Équiv... $C^{40}H^{22}O = C^{20}H^{10}O^2(C^{20}H^{12}O^4)$.
Atom... $C^{20}H^{22}O^3 = (C^{10}H^{11}O)^2O$.

SYN. — *Anhydride cuminique.*

Gerhardt l'a découvert en faisant réagir le chlorure de cumyle sur le cuminate de sodium :

$$C^{20}H^{11}ClO^2 + C^{20}H^{11}NaO^4 = NaCl + C^{40}H^{22}O^6.$$

On peut aussi l'obtenir au moyen du cuminate de sodium et de l'oxychlorure de phosphore.

Le produit de l'action du chlorure de cumyle sur le sel sodique constitue une masse sirupeuse, qu'on chauffe légèrement avec de l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium ; le résidu, lavé au carbonate de sodium et à l'eau, est agité avec de l'éther exempt d'alcool, on décante l'éther et on l'évapore. Toutefois, comme l'eau chaude enlève difficilement tout le sel marin, la solution éthérée

est ordinairement laiteuse et ne s'éclaircit pas complètement par le repos; aussi dépose-t-elle à l'évaporation un peu de ce sel, dont on se débarasse tout à fait en reprenant le produit par l'éther, filtrant et évaporant de nouveau. Il est également important d'éviter la présence de l'alcool, qui éthérifie le produit avec la plus grande facilité.

Ainsi préparé, l'anhydride cuminique est sous forme d'une huile épaisse, incolore, sans saveur, dont l'odeur faible rappelle celle des éthers gras. A la longue, le liquide se remplit de petits cristaux rhombiques, brillants, qui donnent bientôt à la masse la consistance de l'huile d'olive figée.

Abandonné à l'air humide, le liquide se remplit de lames brillantes d'acide cuminique hydraté et finit par se convertir entièrement en cet acide. Traité par l'ammoniaque, il se transforme totalement en cuminamide.

Acide acétocuminique anhydre.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{6} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{20}H^{12}O^{4})$.
Atom ... $C^{12}H^{14}O^{3} = C^{2}H^{3}O.C^{10}H^{11}O^{2}$.

Syn. — *Anhydride acétocuminique, Acétate de cumyle, Cuminate d'acétyle.*

Il a été obtenu par Gerhardt en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le cuminate de sodium.

Huile neutre, plus pesante que l'eau, ayant l'odeur agréable du vin d'Espagne, que les alcalis dédoublent en acétate et en cuminate. A l'état humide, le corps s'acidifie promptement et il s'y forme alors de belles lamelles d'acide cuminique hydraté, en même temps que se développe l'odeur de l'acide acétique.

Acide œnanthocuminique anhydre.

Équiv... $C^{34}H^{24}O^{6} = C^{14}H^{12}O^{3}(C^{20}H^{12}O^{4})$.
Atom ... $C^{17}H^{24}O^{3} = C^{10}H^{11}O^{2}.C^{7}H^{13}O$.

Syn. — *Œnanthylate de cumyle, Cuminate d'œnanthyle.*

Préparé par Chiozza et Malebra, en 1854, avec le chlorure de cumyle et l'œnanthylate de potassium.

Liquide huileux, pesant, exhalant à froid une légère odeur de pomme, émettant à chaud des vapeurs irritantes.

Acide benzocuminique anhydre.

Équiv... $C^{34}H^{16}O^{4} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{20}H^{12}O^{4})$.
Atom ... $C^{17}H^{16}O^{2} = C^{10}H^{11}O^{2}.C^{7}H^{5}O$.

Syn. — *Anhydride benzocuminique, Cuminate de benzoyle, Benzoate de cumyle.*

Il a été préparé par Gerhardt en chauffant dans un ballon 20 parties de cuminate de sodium sec avec 15 parties de chlorure benzoïque. Il y a d'abord

dégagement de chaleur et la masse se liquéfie; ce qui semble indiquer une simple combinaison entre les deux corps. On chauffe jusqu'à disparition de l'odeur d'essence d'amandes amères, et on laisse refroidir. Le produit consiste en une masse sirupeuse, épaisse, à peine colorée, sans odeur, dont on extrait l'anhydride comme pour l'acide cuminique anhydre.

L'acide benzocuminique anhydre est sous forme d'un liquide peu fluide, semblable à une huile grasse, inodore et à peine coloré. A la distillation, il se décompose et il se condense dans le col de la cornue une masse butyreuse acide, dégageant des vapeurs âcres et irritantes. Il tombe au fond de l'eau sans s'y mélanger; sa densité à 23 degrés est égale à 1,115. Il s'acidifie à la longue, surtout à l'air humide. Les alcalis le dédoublent en benzoate et en cuminate. Lorsqu'on le délaye dans l'ammoniaque, il donne de la cuminamide, accompagnée de benzamide ou de benzoate d'ammonium, qu'on sépare aisément par l'ammoniaque bouillante, laquelle ne dissout la cuminamide qu'en petite quantité (G.).

PEROXYDE DE CUMINYLE.

Équiv... $C^{40}H^{22}O^{8}$.
Atom... $C^{20}H^{12}O^{4} = (C^{10}H^{11}O)^{2}O^{2}$.

Obtenu par Brodie en faisant réagir le chlorure de cuminyle sur le peroxyde de baryum, selon le procédé de préparation du peroxyde de benzoyle.

Il cristallise dans l'éther en longues aiguilles, qui détonent légèrement sous l'influence de la chaleur.

Produits de substitution de l'acide cuminique.

ACIDE M-CHLOROCUMINIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{11}ClO^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{11}ClO^{2} = C^{3}H^{7}.C^{6}H^{3}Cl.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : Cl : C^{3}H^{7} = 1.3.4)$.

Pour le préparer, Gerichten attaque le thymol par le perchlorure de phosphore, ce qui fournit un chlorocymène qu'on fait bouillir pendant une semaine avec de l'acide azotique d'une densité de 1,24.

Il cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles, fusibles à 122-123 degrés. L'amalgame de sodium le ramène aisément à l'état d'acide cuminique (1).

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{10}BaClO^{4} + 3Aq$, cristallise en lamelles nacrées, groupées en mamelons volumineux (G.).

(1) Filetti et Crosa, *Gazzetta chim. italiana*, XVI, 288.

ACIDES BROMOCUMINIQUES.

Équiv... $C^{20}H^{11}BrO^4$.
Atom... $C^{10}H^{11}BrO^2$.

1° *Acide m-bromocuminique.*

Équiv... $C^{20}H^{11}BrO^4$.
Atom... $C^{20}H^{11}BrO^2 = C^3H^7.C^6H^3Br.CO^2H$.

$(CO^2H : Br : C^3H^7 = 1.3.4)$.

Il se forme lorsqu'on fait réagir le brome sur le cuminate d'argent (Naquet et Luginin), ou plus simplement sur l'acide cuminique (Gerichten). On peut aussi faire bouillir le cymène bromé, retiré du thymol, avec de l'acide azotique d'une densité de 1,29 (Filetti et Crosa).

Il cristallise en prismes fusibles à 146 degrés (N.), à 151-152 degrés (G.). Il est à peine soluble dans l'eau, même à l'ébullition, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther. L'hydrogène naissant le transforme en acide cuminique.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{10}BaBrO^{10}$, qui cristallise en tables, est anhydre à 100 degrés.

Le *sel d'argent* est très stable, car on peut le chauffer jusqu'à 150 degrés avec de l'eau sans qu'il éprouve d'altération sensible (G.).

2° *Acide bromopropylbenzoïque.*

Équiv... $C^{20}H^{11}BrO^4$.
Atom... $C^{10}H^{11}BrO^2 = C^3H^6Br.C^6H^4.CO^2H$.

Il a été préparé par Czumpelik en chauffant simplement à 120 degrés l'acide cuminique avec de l'acide bromhydrique fumant. On le purifie par cristallisation dans la ligroïne.

Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'acide carbonique, il se dédouble en acide bromhydrique et en acide allylbenzoïque :

$$C^{20}H^{11}BrO^4 = HBr + C^{20}H^{10}O^4.$$

Avec la potasse alcoolique, il y a également élimination d'acide bromhydrique et formation d'acide éthyloxypropylbenzoïque (1).

(1) Czumpelik, *Deuts. chem. Gesellsch.*, III, 478.

ACIDES NITROCUMINIQUES.

Équiv... $C^{20}H^{11}(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{11}(AzO^2)O^2 = C^3H^7.C^6H^3(AzO^2).CO^2H$.

1° *Acide orthonitré.*

($CO^2H : AzO^2 : C^3H^7 = 1.2.4$).

On l'obtient presque pur en oxydant l'acide o-nitrocuménylacrylique, $C^{24}H^{13}(AzO^4)O^4$, par une solution acétique d'acide chromique, avec la précaution d'employer environ le double de la quantité calculée d'oxydant (Widmann). On évapore l'acide acétique au bain-marie et on chauffe le résidu avec une lessive de potasse, afin de précipiter l'oxyde de chrome, puis on précipite l'acide organique par l'acide chlorhydrique. Ce qui reste en solution est enlevé par l'éther.

On peut aussi faire l'oxydation à froid, au moyen du permanganate de potassium.

Ainsi préparé, l'acide o-nitrocuminique se présente sous forme d'un liquide huileux, qui finit par cristalliser avec le temps. Recristallisé dans la ligroïne ou dans l'acide acétique à 50 pour 100, il se dépose en prismes monocliniques, fusibles à 99 degrés. Il est peu soluble à froid dans la ligroïne, assez soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

2° *Acide métanitré.*

($CO^2H : AzO^2 : C^3H^7 = 1.3.4$).

Il a été signalé par Cahours, dès l'année 1841, comme un produit d'oxydation du cuminol par l'acide nitrique fumant; en ajoutant l'acide goutte à goutte dans l'essence, de manière à éviter toute élévation de température, il se dépose de l'acide cuminique parfaitement pur, tandis que le dérivé nitré se forme si on opère à chaud, même avec un acide de concentration moindre; mais il est accompagné d'une grande quantité de matière résineuse.

Il est préférable de nitrer directement l'acide cuminique avec 4 parties d'acide azotique refroidi, d'une densité de 1,48 (Filetti) ou de 1,52 (Alexeyew). L'acide se sépare en partie par le repos sous forme de gros cristaux qui deviennent phosphorescents par le frottement ou la pression, à la manière du nitrocuminol et du nitrocuminate d'éthyle. On purifie l'acide nitré par cristallisation dans l'éther (A.).

Widmann a préparé l'acide métanitré en oxydant le m-nitrocuminol à l'aide d'une solution acétique d'acide chromique.

Il se dépose dans l'alcool en cristaux pointus, prismatiques, fusibles à 156-157 degrés (Paterno et Filetti), à 157-158 degrés (W.). Suivant Lippmann et Strecker, il se sépare d'une solution aqueuse en groupes de petites aiguilles, fusibles à 158 degrés, appartenant au système clinorhombique; par dissolution dans l'alcool, on obtient de gros cristaux à faces brillantes. Il est insoluble dans

l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. Une solution benzinique bouillante, qui en renferme 1 pour 100, est-elle exposée au soleil pendant plusieurs heures, il se forme une matière colorante rouge qui se précipite; la même transformation s'opère directement sous l'influence de la lumière. Suivant Alexeyeff, l'acide nitré se transforme en une véritable matière colorante, soluble dans les alcalis, les acides nitrique et sulfurique concentrés, insoluble dans la benzine; réduite au moyen de la poudre de zinc ou de l'amalgame de sodium, elle donne un soluté incolore, dans lequel les acides produisent un précipité blanc, rougissant à l'air. La matière colorante résulte sans doute de la formation de l'eau, suivie d'une condensation, comme cela se passe avec certains composés nitrés sous l'influence de l'acide sulfurique.

Oxydé par une solution alcaline de permanganate de potassium, l'acide o-nitrocuminique se convertit en acide nitro-oxypropylbenzoïque. Chauffé au rouge avec de la baryte, il donne naissance à du scatol, $C^{18}H^{9}Az$.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{20}H^{11}(AzO^{4})O^{4}]$, est un liquide bouillant vers 290 degrés, que la lumière altère comme l'acide libre.

Acide dinitrocuminique.

Équiv... $C^{20}H^{10}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{10}(AzO^{2})^{2}O^{2} = C^{3}H^{7}.C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{2}.CO^{2}H$.

Obtenu par Cahours en traitant l'acide cuminique par le mélange nitrosulfurique. Il cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, qui paraissent appartenir au système triclinique (Kraut). Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Il fond à 220 degrés (Lippmann et Strecker).

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{9}Ca(AzO^{4})^{2}O^{4}$, cristallise en aiguilles jaunes.

Le *sel d'argent* retient une molécule d'eau de cristallisation (K.).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{20}H^{10}(AzO^{4})O^{4}]$, cristallise en aiguilles qui fondent à 77°,5.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'acide dinitrocuminique se transforme en acide diamidocuminique, $C^{20}H^{10}(AzH^{2})^{2}O^{4}$, corps qui cristallise dans l'éther en lamelles jaunes, fusibles à 192 degrés (L.).

V

ACIDE CUMYLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{4} = C^{14}H^{3}(C^{2}H^{3})^{3}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{2} = (CH^{3})^{3}.C^{6}H^{2}.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : CH^{3} : CH^{3} : CH^{3} = 1.2.4.5)$.

Syn. — *Acide durylique, Acide s-α-triméthylbenzoïque.*

Traitée par l'acide azotique étendu d'une fois et demie son volume d'eau, la tétraméthylbenzine symétrique (Durol) fournit un acide triméthylbenzoïque,

que Jannasch a nommé acide cumylique, et que Reuter a obtenu synthétiquement en fondant le pseudocuménol sulfite de potassium avec du formiate de sodium, et sursaturant par l'acide chlorhydrique. On peut aussi prendre pour point de départ la pseudocumidine, ($CH^3.CH^3.CH^3 : CO^2H = 1.2.4.5$), en remplaçant les éléments de l'amidogène contre ceux du carboxyle (Nef).

Suivant Gismann, l'oxydation du durol ou tétraméthylbenzine symétrique ne porte jamais que sur un résidu méthylique ; une partie du carbure étant d'ailleurs entièrement oxydée, avec formation d'eau, d'acide carbonique et d'acide acétique : la destruction est même complète avec le mélange chromique; mais si on fait agir une quantité calculée d'acide chromique sur le durol, en solution acétique, on obtient aisément l'acide durylique, identique avec l'acide cumylique de Jannasch. Il ne paraît pas se former d'autre acide aromatique dans cette réaction.

Pour le préparer, Nef fait bouillir le durol pendant trois ou quatre heures, dans un appareil à reflux, avec un mélange formé de 1 partie d'acide azotique (D=1,4) et 3 parties d'eau; après refroidissement, on filtre et le résidu est épuisé par une dissolution étendue de carbonate de sodium, la partie insoluble étant formée de durol non altéré. On précipite la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, on traite le produit brut par le zinc et l'acide acétique pour réduire les corps nitrés, et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le rendement est de la moitié en poids du carbure employé.

L'acide durylique cristallise dans la benzine en aiguilles, fusibles à 149 degrés (Nef), 149-150 degrés (Jannasch). Il est à peu près insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans la benzine. Il se dépose d'une solution alcoolique en gros prismes brillants, durs et compacts, tandis que la solution benzinique l'abandonne en longues aiguilles flexibles. Il passe avec la vapeur d'eau et se sublime au-dessus de son point de fusion en longues aiguilles déliées.

Le *cumylate de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^4 + 7\,Aq$, cristallise en tables ou en prismes limpides, efflorescents dans un air sec.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^4 + H^2O^2$, cristallise brusquement en prismes compacts lorsqu'on concentre à chaud sa solution (G.); il est en petits cristaux mamelonnés, peu solubles (I.).

Acide dinitrocumylique.

Équiv... $C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^4$.
Atom... $C^{10}H^{10}(AzO^2)^2O^2 = (CH^3)^3.C^6(AzO^2)^2.CO^2H$.

SYN. — *Acide dinitrodurylique.*

Il a été préparé par Gismann en dissolvant l'acide durylique dans l'acide nitrique fumant et précipitant le soluté par l'eau. Pour le débarrasser d'un peu d'acide durylique et d'un corps jaunâtre, on distille le produit dans la vapeur d'eau; l'acide dinitré reste comme résidu et cristallise par le refroidissement.

Nef dissout l'acide durylique, finement pulvérisé, dans l'acide sulfurique concentré; le mélange étant refroidi vers zéro, on ajoute une dissolution de

nitre, en léger excès, dans l'acide sulfurique concentré. Après quatre ou cinq heures de repos, on verse sur de la glace, on filtre et on purifie l'acide nitré par cristallisation de son sel de calcium.

Il se dépose de ses solutions chaudes sous forme d'une poudre amorphe, d'un jaune pâle, fusible à 205 degrés; mais, lorsqu'on additionne d'eau une solution alcoolique jusqu'à formation d'un trouble persistant, il se forme de gros cristaux prismatiques au sein du mélange.

Il est fort peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Les cristaux, qui se forment dans l'alcool faible, s'effleurissent rapidement à l'air et se transforment en une poudre jaune amorphe. Oxydé par le permanganate de potassium alcalin, il se convertit en acide dinitropyromellique, acide tétrabasique qui a pour formule $C^{20}H^{4}(AzO^{4})O^{16}$(Nef).

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{9}Ba(AzO^{4})^{2}O^{4} + 3\,Aq$, cristallise en aiguilles soyeuses, couleur fleur de pêcher, assez soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{9}Ca(AzO^{4})O^{4} + 3\,Aq$, est en aiguilles rayonnées, peu solubles dans l'eau froide, faisant explosion à chaud (G.).

Traité par la limaille de zinc et l'acide acétique étendu, l'acide dinitrodurylique est réduit et transformé en un acide diamidé, qui cristallise en aiguilles soyeuses, fondant à 221 degrés, sans décomposition.

VI

ACIDE α-ISODURYLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{4} = C^{14}H^{3}(C^{2}H^{3})^{3}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{2} = (CH^{3})^{3}.C^{6}H^{2}.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : CH^{3} : CH^{3} : CH^{3} = 1.3.4.5)$.

Lorsqu'on attaque par l'acide nitrique étendu l'isodurol ou tétraméthylbenzine non symétrique de Jannasch, il se forme des acides isoduryliques qui ont été étudiés par Bielefeldt et Jacobsen.

Jacobsen fait bouillir pendant vingt-quatre heures, au réfrigérant ascendant, 15 grammes d'isodurol, 550 grammes d'eau et 120 grammes d'acide nitrique d'une densité de 1,40. Il se fait un mélange des trois isomères possibles, comme l'indiquent les schémas suivants :

Isodurol. FIG. 36.

Acide α (215°). FIG. 37.

Acide β (151°). FIG. 38.

Acide γ (84-85°). FIG. 39.

On détruit d'abord les produits nitrés et on distille dans la vapeur d'eau.

Quant à la séparation des trois isomères, on transforme le tout en sel de baryum : le sel α cristallise seul, tandis que les deux autres restent dans les eaux mères; on précipite celles-ci par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité dans l'essence de pétrole, véhicule dans lequel l'acide β est le moins soluble. L'acide γ, qui reste dans le liquide, est transformé en sel calcique, afin de séparer de petites quantités d'acide β, dont le sel de calcium est le moins soluble (J.).

L'acide α-durylique cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles microscopiques, et dans l'éther en gros prismes qui fondent à 215 degrés, et se subliment au-dessus de cette température en longues aiguilles brillantes. Une solution alcoolique fournit des cristaux prismatiques, compacts, limpides, très réfringents, clinorhombiques. Il est à peine soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante ; il se volatilise dans la vapeur d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^4 + 5\,Aq$, est en fines aiguilles groupées concentriquement, assez solubles dans l'eau (B.). Chauffé au rouge avec de la chaux, il donne l'hémellithène ou triméthylbenzine de Jacobsen :

$$C^{20}H^{11}CaO^4 + CaHO^2 = C^2Ca^2O^6 + C^{18}H^{12},$$

en atomes :

$$C^9H^{12} = (v\text{-})C^6H^3(CH^3)^3.$$

VII

ACIDE β-ISODURYLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2(CO^2H : CH^3 : CH^3 : CH^3 = 1.2.4.6)$.

Il se présente sous forme de petits prismes qui peuvent acquérir jusqu'à 2 ou 3 millimètres de longueur. Il fond à 151 degrés et peut être distillé sans décomposition. Distillé avec de la chaux, il fournit du mésitylène.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^4 + H^2O^2$, cristallise en petites aiguilles qui ne sont guère plus solubles à chaux qu'à froid. Il sert à purifier l'acide γ, comme on l'a vu plus haut.

VIII

ACIDE γ-ISODURYLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2(CO^2H : CH^3 : CH^3 : CH^3 = 1.2.3.5)$.

Il a une grande tendance à rester en surfusion ; aussi est-il précipité à l'état huileux des dissolutions chaudes de ses sels; mais il ne tarde pas à se concréter

sous forme d'aiguilles fusibles à 84-85 degrés; on l'obtient cristallisé lorsqu'on additionne d'eau froide une dissolution alcoolique étendue.

Pour préparer les acides β et γ-duryliques seuls, à l'exclusion de l'acide α, on oxyde vers 70 degrés l'isodurosulfamide avec une solution alcaline de permanganate de potassium; il en résulte un liquide huileux, incolore, plus dense que l'eau, qu'on chauffe à 170-180 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré. Les deux isomères sont ensuite séparés comme ci-dessus.

L'acide γ-isodurylique cristallise sous l'alcool aqueux en aiguilles bien définies, à peine solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se convertit en pseudocumène. Oxydé en solution alcaline par le permanganate, il fournit un acide bibasique, l'acide isocumidinique, $C^{20}H^{10}O^8$, fusible à 278-280 degrés, donnant du m-xylène à la distillation avec la chaux.

Le γ-*isodurylate de baryum* est un sel gommeux.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^4 + H^2O^2$, est en croûtes cristallines, formées d'aiguilles microscopiques.

IX

ACIDE PRÉHNITYLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2 = (CH^3)^3.C^6H^2.CO^2H$.

$(CO^2H : CH^3 : CH^3 : CH^3 = 1.2.3.4)$.

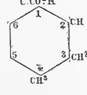


FIG. 40.

Suivant Jacobsen, lorsqu'on triture à 15 degrés le durosulfonate de sodium avec de l'acide sulfurique concentré, et qu'on épuise immédiatement la masse par l'éther de pétrole, ce véhicule dissout du durol régénéré; mais si, avant l'épuisement, on abandonne le mélange à lui-même pendant trois ou quatre jours, puis à 40-50 degrés pendant douze heures, l'éther de pétrole dissout, non du durol, mais de l'hexaméthylbenzine.

Additionnée de petits morceaux de glace, la solution sulfurique laisse déposer à l'état cristallin un mélange de trois acides sulfonés, qu'on transforme successivement en sels de baryum, sels de sodium et amides. Ces derniers, soumis à des cristallisations fractionnées dans l'alcool, donnent trois produits fusibles à 110-116 degrés, 171-172 degrés et 187 degrés.

Les deux premiers amides, chauffés à 170 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, ne fournissant que du pseudocumène, doivent être considérés comme dérivant des acides pseudocumène-sulfonés.

Quant à l'amide fusible à 187 degrés, traité par l'acide chlorhydrique à 170 degrés, il donne un nouveau carbure d'hydrogène, le *préhnitol*, $C^{20}H^{14}$, corps fusible à —4 degrés, bouillant à 204 degrés; c'est la troisième tétraméthylbenzine de Jacobsen [$(CH^3)^4$: 1.2.3.4].

Lorsqu'on chauffe pendant douze heures, dans un appareil à reflux, le préhnitol avec de l'acide azotique d'une densité de 1,4, étendu de 4 volumes d'eau, on obtient l'acide préhnitylique. Purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau et cristallisation dans l'alcool, cet acide se présente sous forme de longs prismes, brillants, fusibles à 167°,5.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CrO^4 + 2\,H^2O^2$, cristallise en prismes peu solubles dans l'eau. Par distillation sèche avec un excès de chaux, il perd de l'acide carbonique et fournit l'hémillithol ou v-triméthylbenzine bouillant vers 170 degrés, nouveau carbure que Jacobsen n'a pu retrouver parmi les hydrocarbures du goudron de houille, ni dans les produits de la méthylation du xylène, en présence du chlorure d'aluminium.

X

ACIDE DIMÉTHYLPHÉNYLACÉTIQUE SYMÉTRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4 = C^4H(C^2H^3)^2(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2 = (CH^3)^2.C^6H^3.CH^2.CO^2H$.

$(CH^2 : CH^3 : CH^3 = 1.3.5)$.

On sait qu'il existe deux diméthylbenzines isomériques : le xylol éthylique symétrique (1.3.5) et le xylol éthylique non symétrique (1.2.4); la première répond au mésitylène, la deuxième au pseudocumène.

Un nitrile de l'acide correspondant au premier carbure prend naissance lorsqu'on fait réagir le cyanure de potassium sur l'ω-bromomésitylène (Wispek).

G. Robinet chauffe à 120 degrés, en tubes scellés, le monochloromésitylène, avec une fois et demie son poids de cyanure de potassium en solution alcoolique; on fait bouillir, pendant six heures, au réfrigérant ascendant, le produit de la réaction avec de la potasse caustique, et on sépare par l'acide sulfurique un acide qui fond à 97 degrés.

Suivant Wispek, l'acide s-diméthylphénylacétique fond à 100 degrés et bout à 293 degrés, sous la pression de 0m,735. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'eau bouillante. Chauffé avec de l'eau, il fond avant d'être dissous et cristallise par un refroidissement lent en prismes allongés, rappelant ceux de l'anhydride phtalique sublimé. Il est difficilement distillable dans un courant de vapeur d'eau. Il est réduit à chaud par le permanganate alcalin.

L'acide azotique étendu le brûle partiellement à l'ébullition; une autre por-

tion se transforme en acide α-nitrodiméthylphénylacétique; vers zéro, il se dissout lentement, sans altération dans l'acide azotique fumant; mais à la température ordinaire, il y a formation de deux acides nitrés.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{11}KO^4 + H^2O^2$, cristallise dans l'eau en aiguilles fines et soyeuses.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^4 + 3\,Aq$, est très soluble dans l'eau, d'où il se dépose en aiguilles épaisses, transparentes, perdant la moitié de leur eau de cristallisation dans un air sec.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{11}BaO^4 + 2\,H^2O^2$, cristallise en beaux prismes transparents, perdant à l'air sec toute leur eau de cristallisation.

Le *sel de magnésium*, $C^{20}H^{11}MgO^4 + 5\,Aq$, se présente sous forme de groupes étoilés, formés de longues aiguilles, fines et soyeuses.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{11}AgO^4$, est un sel anhydre, gélatineux, susceptible de cristalliser dans l'eau chaude en fines et longues aiguilles (W.).

Wispek a également préparé les sels de fer, de plomb et de mercure.

Acide o-nitrodiméthylphénylacétique.

Équiv... $C^{20}H^{11}(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{11}(AzO^2)O^2 = (CH^3)^2.C^6H^2(AzO^2).CH^2.CO^2H$.

$(CH^2 : AzO^2 : CH^3 : CH^3 = 1.2.3.5)$.

Syn. — *Acide α-nitré.*

A 2 grammes d'acide diméthylphénylacétique, Wispek ajoute 120 à 140 grammes d'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau et chauffe le tout pendant sept à huit heures. Il se fait un mélange d'acide α et d'acide non attaqué, qu'on sépare facilement en mettant à profit la différence de solubilité de leurs sels de calcium, celui de l'acide nitré étant peu soluble dans l'eau.

L'acide libre cristallise dans l'eau en fines aiguilles, jaunâtres, fusibles à 139 degrés, à peine solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{10}Ca(AzO^4)O^4 + 2\,H^2O^2$, cristallise en grosses aiguilles brillantes, peu solubles à froid, perdant leur eau en cristallisation vers 100 degrés, détonant à une température plus élevée.

Le *sel de baryum*, $2\,C^{20}H^{10}Br(AzO^4)O^4 + 9\,Aq$, ressemble au précédent (W.).

Le *sel d'argent* est anhydre.

Lorsqu'on cherche à réduire à chaud l'acide o-nitrodiméthylacétique par l'étain et l'acide chlorhydrique, on n'obtient pas le dérivé normal, l'acide α-amidodiméthylphénylacétique, mais le produit de condensation interne de ce dérivé, le *carbomésyle* de Wispek, $C^{20}H^{11}AzO^2$:

$$C^{20}H^{11}(AzH^2)O^4 - H^2O^2 = C^{20}H^{11}AzO^2.$$

Comme le carbostyrile, c'est un anhydride très stable, qui cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles feutrées, fusibles à 231-232 degrés, qui se subliment lentement sans fondre à 215 degrés (W.).

XI

ACIDE M-TOLYLPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2 = CH^3.C^6H^4.C^2H^4.CO^2H$.

On chauffe à 180 degrés, pendant cinq heures, le m-isobutyltoluène avec de l'acide azotique d'une densité de 1,15 (Effront).

L'acide libre cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 125 degrés, assez solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. A l'oxydation, il fournit de l'acide isophtalique.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{11}AgO^4$, est cristallin et soluble dans l'eau, surtout à chaud.

Acide nitro-m-tolylpropionique.

Équiv... $C^{20}H^{11}(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{11}(AzO^2)O^2 = CH^3.C^6H^3(AzO^2).C^2H^4.CO^2H$.

Obtenu par Effront, en chauffant pendant dix heures l'iodo-isobutyltoluène avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,15.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles petites, épaisses, fondant à 130-136 degrés.

XII

ACIDE HYDRO-M-MÉTHYLCINNAMIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2 = C^7H^7.C^2H^4.CO^2H$.

Syn. — *Acide m-méthylphénylpropionique.*

Un autre acide m-tolylpropionique, qui paraît être isomérique avec le précédent, a été préparé par W. Müller en traitant par l'amalgame de sodium l'acide méthylcinnamique, $C^{20}H^{10}O^4$.

Il cristallise dans l'eau en flocons blancs, fusibles à 40 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, distillable dans la vapeur d'eau.

Le *sel d'argent* est une poudre blanche, à peine soluble dans l'eau.

Acide dibromotolylpropionique.

Équiv... $C^{20}H^{10}Br^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{20}H^{10}Br^{2}O^{4} = C^{7}H^{7}.C^{2}H^{2}Br^{2}.CO^{2}H$.

Ce dérivé, qui est le bromure de l'acide m-méthylcinnamique, se prépare en mélangeant des dissolutions sulfocarboniques de brome et d'acide m-méthylcinnamique (W. Müller).

Il cristallise en lamelles rougeâtres, solubles dans l'éther, fondant à 167 degrés en se décomposant (M.).

XIII

ACIDE PHÉNYLBUTYRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^{4} = C^{8}H^{7}(C^{12}H^{5})O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^{2} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}CO^{2}H$.

Syn. — *Acide benzylpropionique.*

Il a été obtenu par Burcker en réduisant, en tubes scellés, l'acide phényloxybutyrique (acide benzhydrylpropionique) avec de l'acide iodhydrique en excès, à une température de 150 degrés.

Jayne l'a préparé à l'état de pureté en attaquant l'acide isophénylcrotonique, $C^{20}H^{10}O^{4}$, par un grand excès d'amalgame de sodium; il faut neutraliser de temps en temps par l'acide sulfurique.

Il cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse en grandes lamelles, fusibles à 47°,5, distillant vers 290 degrés. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, ainsi que dans la benzine et l'eau, surtout à chaud.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{11}CaO^{4}$, desséché sous la cloche sulfurique, se présente sous forme d'une masse amorphe, très soluble dans l'eau, décomposable à 100 degrés.

Le *sel de baryum* cristallise, au contraire, en lamelles minces (J.).

Acide phénylbromobutyrique.

Équiv... $C^{20}H^{11}BrO^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{11}BrO^{2} = C^{6}H^{5}.CHBr.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

Il prend naissance lorsqu'on abandonne pendant plusieurs heures un mélange de 1 partie d'acide isophénylcrotonique et de 10 parties d'acide bromhydrique saturé à zéro (Jayne):

$$C^{20}H^{10}O^{4} + BrH = C^{20}H^{11}BrO^{4}.$$

Suivant Fittig, le phénylbutyrolactone, ou l'anhydride de l'acide phényloxybutyrique, $C^{20}H^{10}O^{4}$, se combine avec une grande facilité avec les hydracides pour

donner des dérivés de substitution qui correspondent à ceux de l'acide phénylbutyrique, dérivés identiques à ceux qu'on obtient en traitant de la même manière l'acide isophénylcrotonique.

Il cristallise dans le sulfure de carbone en prismes fusibles à 69 degrés. Il est peu stable, car il perd facilement les éléments de l'acide bromhydrique et se transforme en une huile insoluble dans la soude, le phénylbutyrolactone, qu'on obtient d'ailleurs par une courte ébullition avec l'eau ou une solution étendue de carbonate sodique. Traité par les bases, ce dérivé fournit à son tour les sels de l'acide phényloxybutyrique.

Acide phényldibromobutyrique.

Équiv... $C^{20}H^{10}Br^2O^4$.
Atom... $C^{10}H^{10}Br^2O^4 = C^6H^5.CHBr.CHBr.CO^2H$.

On mélange simplement des solutions sulfocarboniques de brome et d'acide isophénylcrotonique, en ayant soin d'opérer à basse température.

Petits cristaux fusibles à 138 degrés, que l'amalgame de sodium transforme en acide phényloxybutyrique, $C^{20}H^{12}O^6$ (Jayne).

XIV

ACIDE MÉTHYLBENZYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{12}O^4 = C^4H^2(C^2H^3)(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^5.CH^2.CH(CH^3).CO^2H$.

Chauffé avec une lessive très concentrée de potasse caustique, l'éther benzylpropionique se décompose en alcool, acide acétique et acide méthylbenzylacétique. On arrive au même résultat en soumettant à l'action de la chaleur l'acide méthylbenzylmalonique provenant de la saponification du benzylméthylmalonate d'éthyle :

$$C^{22}H^{12}O^8 = C^2O^4 + C^{20}H^{12}O^4.$$

On peut encore hydrogéner par l'amalgame de sodium l'acide phénylméthacrylique, $C^{20}H^{10}O^4$ (Conrad et Bischoff).

Il cristallise en lamelles fusibles à 37 degrés, bouillant à 272 degrés (C. et B.). 100 parties d'eau à 15 degrés n'en prennent que 0,309.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{11}AgO^4$, est un précipité cristallin. 100 parties d'eau à 20 degrés en dissolvent 0,248 (C. et B.).

L'*éther benzylique*, $C^{14}H^6(C^{20}H^{12}O^4)$, est un liquide bouillant à 320-325 degrés, ayant pour densité 1,046 à 16°,5.

L'*acide dibromométhylbenzylacétique*, $C^{20}H^{10}Br^2O^4$, qui se prépare au moyen du brome et de l'acide phénylméthacrylique, est en cristaux fusibles à 135 degrés (C. et H.).

Suivant Claus et Wimmel, le cymène dibromé, $C^{20}H^{12}Br^2$, bouillant à 272 degrés, oxydé au moyen d'une solution d'acide chromique pur dans l'acide

acétique glacial, fournit un acide de la formule $C^{20}H^{10}Br^2O^4$, l'acide *dibromo-p-propylbenzoïque*.

Il cristallise en aiguilles fines, brillantes, fusibles à 152-153 degrés, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable. Son sel barytique, qui renferme 3 équivalents d'eau, a pour formule $C^{10}H^9BaBr^2O^4 + 3Aq$.

Il est digne de remarque que l'oxydation du cymène dibromé ne réussit pas avec l'acide azotique étendu ou le permanganate de potassium (Cl. et W.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES CUMINIQUES ET DE LEURS ISOMÈRES.

Alexeeff. — Action de la lumière sur l'acide nitrocuminique. *Soc. chim.*, XLV, 178.

Beilstein et Kupffer. — Sur les acides cuminiques. *Soc. chim.*, XXI, 228.

Bielefeld. — Acides isoduryliques. *Soc. chim.*, XXXIV, 698.

Brodie. — Sur les peroxydes des radicaux des acides organiques : peroxyde de cuminyle. *Ann. chim. et phys.*, LXIX, 504 (1863).

Burcker. — Synthèses d'acides organiques : acide butylpropionique. *Ann. chim. et phys* [5], XXVI, 459.

Cahours et Gerhardt. — Recherches sur l'essence de cumin : acide cuminique et nitrocuminique. *Ann. chim. et phys.*, I, 68 (1841).

Claus et Schulte. — Acide orthocuminique. *Soc. chim.*, XLCVII, 420.

Claus et Wimmel. — Oxydation du cymène dibromé : acide dibromo-p-propylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXV, 331.

Conrad et Hodginson. — Synthèses d'acides aromatiques. *Soc. chim.*, XXVIII, 399.

Effront. — Sur les isobutyl-o-amidotoluènes : isobutyltoluène et acide tolylpropionique. *Soc. chim.*, XLIII, 340.

Etard. — Acide isocuminique. *Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, 309.

Filetti et Paterno. — Sur quelques dérivés de l'acide nitrocuminique. *Soc. chim.*, XXVI, 309.

Fittig. — Recherches sur les lactones : acide phénylbutyrique. *Soc. chim.*, XLII, 505.

Francksen. — Dérivés de l'amidopropylbenzine : nitrile propylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLIV, 285.

Gabriel et Michael. — Action des déshydratants sur les anhydrides d'acides : acide o-propylbenzoïque normal. *Soc. chim.*, XXXII, 93.

Gerichten. — Chlorocymène du thymol et dérivés. *Soc. chim.*, XXX, 450.

Gissmann. — Oxydation du durol : acide dinitrodurylique. *Soc. chim.*, XL, 84.

Hofmann. — Acide cuminique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLII, 197 ; LXXI, 342 ; et *Ann. chim. et phys.* [3], LII, 104.

Jacobsen. — Dérivés de l'isodurol : acide isodurylique. *Soc. chim.*, XXXIX, 127.

Jannasch. — Oxydation du durol : acide cumylique. *Soc. chim.*, XV, 133.

Jayne. — Transformation de l'acide phénylisocrotonique en acide phénylbutyrique. *Soc. chim.*, XL, 128.

Kœrner. — Sur la p-dipropylbenzine normale : acide p-propylbenzoïque. *Soc. chim.*, XL, 223.

Kraut. — Dissert. über cuminol u. cymen, 1854. *Chem. Centralb.*, 85 (1859).

Lange et Lippmann. — Dérivés de l'acide cuminique. *Soc. chim.*, XXXVI, 83.

Meyer (R.). — Synthèse et constitution des deux acides p-propylbenzoïques. *Soc. chim.*, XLVI, 730.

Müller (W.). — Acide m-méthylcinnamique et dérivés. *Soc. chim.*, XLVIII, 530.

Müller et Meyer. — Synthèse de l'acide cuminique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 313 ; XXXIX, 348.

Naquet et Luginin. — Acide cuminique. *Zeitschrift für Chem.*, 333 (1866).

Nef. — Préparation des acides durylique et nitrodurylique. *Soc. chim.*, XLVI, 91, 445.

Paterno et Spica. — Oxydation de la propylisopropylbenzine : acide propylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXX, 308.

Reuter. — Pseudocumol et dérivés : acide cumylique. *Soc. chim.*, XXXI, 455.

Robinet (G.). — Recherches sur le mésitylène : acide diméthylphénylacétique. *Soc. chim.*, XL, 315.

Schrugham et Williamson. — Acide cuminique. *Proc. Roy. Soc.*, VII, 18.

Widmann. — Acide m-nitrocuminique. *Soc. chim.*, XXXIX, 351.

— Oxydation de l'acide o-nitro-cuménylacrylique : acide o-nitrocuminique. *Soc. chim.*, XLV, 228.

Wispek. — Dérivés du mésitylène : acide diméthylphénylacétique. *Soc. chim.*, XLII, 273.

V

ACIDES $C^{22}H^{14}O$.

I

ACIDE δ-PHÉNYLVALÉRIANIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^4 = C^{10}H^9(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Einhorn et Diehl ont décrit récemment deux dérivés amidés de cet acide.

1° ACIDE O-AMIDO-ENDODIBROMOPHÉNYLVALÉRIANIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{13}Br^2AzO^4 + H^2O^2 = C^{22}H^{11}Br^2(AzH^2)O^4 + H^2O$.
Atom... $C^{11}H^{13}Br^2AzO^2 + H^2O = AzH^2.C^6H^3Br^2.C^4H^8.CO^2H + H^2O$.

On prend pour point de départ l'acide o-amidocinnaménylpropionique, $C^{22}H^{13}AzO^4 + H^2O^2$, obtenu en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'acide o-amidocinnaménylacrylique, $C^{22}H^{11}AzO^4$; on le transforme en acide tétrabromé en ajoutant à sa dissolution acétique une solution acétique de brome, jusqu'à ce que cette dernière ne soit plus décolorée, ce qui fournit le dérivé $C^{22}H^{11}Br^4O^4$.

On dissout l'acide tétrabromé dans 5 parties d'alcool et 2 parties d'acide chlorhydrique concentré, puis on chauffe pendant un quart d'heure avec du zinc granulé : en versant le tout dans l'eau, on obtient une huile épaisse, qu'on épuise par l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau et distillée, le résidu est dissous dans la soude à 10 pour 100, à la chaleur du bain-marie : par le refroidissement, il se dépose de fines aiguilles d'un sel sodique, qu'on sépare par filtration sur de l'amiante. On reprend par l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique.

L'acide o-amidodibromophénylvalérianique se dépose dans l'alcool sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 96 degrés, décomposables vers 223 degrés ; il retient une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd lentement dans un air sec, brusquement à 102 degrés. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans les dissolvants usuels. Ses sels alcalins sont très solubles. Il se distingue par sa stabilité de l'acide o-amidohydrocinnamique, car il résiste à l'action des acides, tandis que ce dernier est décomposé avec formation d'hydrocarbostyrile.

Comme les autres acides amidés, il se combine aux hydracides, fournit un dérivé acétylé, etc.

2° ACIDE O-AMIDOPHÉNYLVALÉRIANIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{15}AzO^4 = C^{22}H^{13}(AzH^2)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{15}AzO^2 = C^6H^5.(CH^2)^4.CO^2H$.

On chauffe pendant deux heures au bain-marie l'acide o-amido-endodibromophénylvalérianique ou son sel sodique avec de l'amalgame de sodium à 4 pour 100; on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, on chasse l'alcool à l'ébullition, on ajoute un léger excès d'ammoniaque et on évapore. Le sel d'ammonium se décompose et l'acide libre se dépose sous forme d'un liquide huileux ou en groupes d'aiguilles rayonnées, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau légèrement alcoolisée, après un traitement par le noir animal.

L'acide o-amidophénylvalérianique fond à 60-62 degrés. Il se différencie de son dérivé dibromé en ce qu'il n'est pas séparé par les acides des solutions aqueuses de ses sels alcalins.

II

ACIDE M-ISOBUTYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^4 = C^{14}H^5(C^8H^9)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^2 = (CH^3)^2.CH.CH^2.C^6H^4.CO^2H$.

$(CO^2H : C^4H^9 = 1.3)$.

Kelbe a démontré que le m-isobutyltoluène $[CH^3 : C^6H^4(C^4H^9) = 1.3]$, oxydé par l'acide azotique étendu, se transforme en un acide qui renferme le même nombre d'équivalents de carbone, et non en acide m-toluylique. Kelbe et Pfeiffer admettent que, dans ce carbure, le groupe méthyle est oxydé et que, dans l'action du bromure d'isobutyle sur le toluène, il se produit deux isobutyltoluènes, *méta* et *para*, qui s'oxydent de la même manière sous l'influence de l'acide azotique étendu.

On chauffe 125 parties de toluène sec avec 25 parties de bromure d'isobutyle et 8 à 10 parties de bromure d'aluminium; on distille dans un courant de vapeur d'eau le liquide décanté, lavé à l'eau et à la soude étendue; on sèche et on fractionne, de manière à recueillir le produit bouillant à 140-200 degrés; on l'oxyde avec un mélange formé de 1 volume d'acide azotique d'une densité de 1,265 et 2 volumes d'eau. On épuise le produit d'oxydation par l'ammoniaque étendue, on filtre et on précipite les acides par l'acide chlorhydrique; on chauffe le précipité avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide distillé, qui retient à l'état de suspension la majeure partie des acides aromatiques, est alcalinisé par le carbonate de sodium, concentré par évaporation et décomposé par l'acide chlorhydrique. On sèche les acides, on les dissout dans l'éther de pétrole, qui laisse déposer en premier lieu l'acide p-isobutylbenzoïque.

L'acide m-isobutylbenzoïque cristallise dans la ligroïne en grandes aiguilles, fusibles à 127 degrés. Chauffé avec un excès de chaux éteinte, dans un tube à combustion traversé par un courant d'hydrogène, il fournit un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 166 degrés, l'isobutylbenzine, $C^{20}H^{14}$, en atomes :

$$C^{10}H^{14} = C^6H^5.CH^2.CH:(CH^3)^2.$$

Il y a donc simplement perte d'acide carbonique :

$$C^{22}H^{14}O^4 = C^2O^4 + C^{20}H^{14}.$$

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{13}AgO^4$, est un précipité pulvérulent, légèrement soluble dans l'eau.

L'*amide*, $C^{22}H^{13}(AzH^2)O^4$, cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 130 degrés.

Acide nitro-isobutylbenzoïque.

Équiv... $C^{22}H^{13}AzO^8 = C^{22}H^{13}(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{13}AzO^4 = C^4H^9.C^6H^3(AzO^2).CO^2H$.

Il cristallise dans l'éther de pétrole en petites aiguilles fusibles à 140 degrés. L'acide azotique le transforme, vers 170-200 degrés, en acide isophtalique.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2[C^{22}H^{13}(AzO^4)O^4]$, est liquide à la température ordinaire.

III

ACIDE P-ISOBUTYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^4 = C^{14}H^5(C^8H^9)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^4 = C^4H^9.C^6H^4.CO^2H$.

Il prend naissance :

1° Dans l'oxydation du p-isobutyltoluène par l'acide azotique étendu, comme on l'a dit ci-dessus (Kelbe et Pfeiffer) ;

2° En chauffant la p-amido-isobutylbenzine avec de la poudre de zinc (Gasiosowski et Merz) ;

3° En soumettant à la distillation, dans un courant d'hydrogène, un mélange de phosphate triisobutylphénylique et de cyanure de potassium.

On obtient un liquide doué d'une odeur d'essences amères, qu'on traite par une lessive de soude pour enlever le phénol régénéré ; on épuise par l'éther, on évapore et on entraîne le corps formé dans un courant de vapeur d'eau. Par une seconde rectification, on obtient l'*isobutylbenzonitrile*, $C^{22}H^{13}Az$, qui fournit par hydratation l'acide de Kelbe.

L'acide p-isobutylbenzoïque cristallise en prismes monocliniques, fusibles à 164 degrés, sublimables en aiguilles longues et brillantes. Il est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans la benzine.

Chauffé en tubes scellés, avec de l'acide azotique étendu, à 170-180 degrés, il se transforme en acide téréphtalique ; on arrive au même résultat au moyen du permanganate de potassium. Chauffé au rouge avec de la chaux éteinte, il fournit, comme son isomère, de l'isobutylbenzine.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^{11}CaO^{4}$, qui est anhydre au-dessus de 100 degrés, cristallise en tablettes peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{21}BaO^{4}$ (150 degrés), est en lamelles peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{11}AgO^{4}$, qu'on obtient en traitant le sel d'ammonium par le nitrate d'argent, est un précipité blanc, floconneux.

L'*amide p-isobutylbenzoïque* se prépare en traitant l'acide par le perchlorure de phosphore et l'ammoniaque.

Corps qui cristallise dans l'eau en longues et fines aiguilles, fusibles à 171 degrés.

Acide nitro-p-isobutylbenzoïque.

Équiv... $C^{22}H^{13}AzO^{8} = C^{22}H^{13}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{13}AzO^{4} = C^{4}H^{9}.C^{6}H^{3}(AzO^{2}).CO^{2}H$.

Il cristallise dans la ligroïne en longues et fines aiguilles, fusibles à 161 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{12}Ag(AzO^{4})O^{4}$, est pulvérulent.

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}[C^{22}H^{13}(AzO^{4})O^{4}]$, est un liquide qu'on prépare en traitant le sel précédent par l'iodure de méthyle (K. et P.).

IV

ACIDE DIÉTHYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{4} = C^{14}H^{4}(C^{4}H^{5})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{2} = (C^{2}H^{5})^{2}.C^{6}H^{3}.CO^{2}H$.

Il se forme, à côté de l'acide benzoïque, lorsqu'on chauffe jusqu'à 210 degrés 2 parties d'acide diéthylcarbobenzoïque avec 1 partie de potasse caustique :

$$C^{36}H^{18}O^{4} + 2H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{22}H^{14}O^{4} + H^{2}.$$

Corps huileux, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{13}AgO^4$, est un précipité cristallin, que l'eau bouillante abandonne en lamelles par le refroidissement (1).

V

ACIDE MÉTHYLPROPYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^4 = C^{44}H^4(C^2H^3)(C^6H^7)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^4 = CH^3.C^6H^3(C^3H^7).CO^2H$.

SYN. — *Acide carbocymolique.*

Le nitrile de cet acide a été obtenu par Filetti et Paterno en soumettant à la distillation un mélange de cyanure de potassium et de cymolsulfonate de potassium (2).

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 63 degrés (3).

L'*amide*, $C^{22}H^{13}(AzH^2)O^4$, cristallise en aiguilles fusibles à 138-139 degrés, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

VI

ACIDE (A-)M-PROPYL-O-TOLUYLIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^4 = C^{16}H^7(C^6H^7)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^2 = CH^3.C^6H^3(C^3H^7).CO^2H$.

$(CO^2H : CH^3 : C^3H^7 = 1.2.5)$.

Obtenu par Kreysler en chauffant en vase clos pendant dix heures, à 220 degrés, le carvacronitrile, $C^{22}H^{13}Az$, en atomes :

$$C^{11}H^{13}Az = CH^3.C^6H^3(C^3H^7).CAz,$$

avec de la potasse alcoolique en excès.

Il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 75 degrés, insolubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{13}AgO^4$, est une poudre floconneuse qui noircit à la lumière.

Le *nitrile* est un liquide bouillant à 244-246 degrés (K.).

(1) Zagumenny, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXXIV, 171.
(2) Paterno et Filetti, *Ann. der Chem. und Pharm.*, VIII, 442.
(3) Paterno et Spica, *Jahresber. der Chem.*, 725 (1879).

VII

ACIDE TÉTRAMÉTHYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{4} = C^{14}H^{2}(C^{2}H^{3})^{4}O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{13}O^{2} = (CH^{3})^{4}.C^{6}H.CO^{2}H$.

On ne connaît jusqu'ici que le nitrile, $C^{22}H^{13}Az$. Ce corps est doué d'une stabilité remarquable, car Hofmann n'est pas parvenu à le transformer dans l'acide correspondant.

Pour le préparer, on chauffe au bain-marie 1 partie d'amidotétraméthylbenzine avec 1 partie de chloroforme et 1 partie de potasse; on étend d'eau, on épuise par l'éther, on enlève la base inattaquée par l'acide sulfurique étendu et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool. Ce composé, qui fond à 51 degrés, est une carbylamine; chauffé à 240 degrés, il se transforme en nitrile tétraméthylbenzoïque. La réaction est vive, la température s'élève, et, vers 260 degrés, le nitrile distille sous forme d'un liquide incolore, qui se solidifie dans un mélange réfrigérant.

Purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool, ce nitrile fond à 68-69 degrés Sa stabilité est telle qu'il n'est pas attaqué à 200 degrés par l'acide chlorhydrique. Vers 250 degrés, il est détruit, et ne donne que le carbure $C^{20}H^{14}$, sans trace d'acide tétraméthylbenzoïque (Hofmann).

VIII

ACIDE PROPYLTOLUYLIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{4} = C^{16}H^{7}(C^{6}H^{7})O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{2} = C^{3}H^{7}.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide p-homocuminique.*

Il a été préparé par Rossi en transformant l'alcool cuminique d'abord en acide cuminochlorhydrique ou ω-chlorocymol, $C^{20}H^{13}Cl$. Ce dernier corps a été chauffé à 100 degrés, pendant vingt-quatre heures, avec de l'alcool et du cyanure de potassium en excès; on chasse l'alcool, on ajoute de l'eau, puis de l'éther qui s'empare du nitrile formé :

$$C^{20}H^{13}Cl + C^{2}AzK\ KCl + C^{22}H^{13}Az.$$

Soumis à une ébullition prolongée avec de la potasse, ce nitrile, qui est sous forme d'une huile brune, dégage lentement de l'ammoniaque. On le précipite par l'acide chlorhydrique et on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Il cristallise en petites aiguilles, fusibles à 52 degrés ; il peut être distillé sans

décomposition. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse rougit le tournesol et décompose les carbonates. Les sels alcalins sont déliquescents et fournissent par double décomposition des sels généralement cristallisables.

Chauffé avec de la chaux éteinte, le sel de calcium donne le cyanure ordinaire (Paterno).

Le *sel de baryum* cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est en fines aiguilles.

IX

ACDIE ÉTHYLBENZYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^4 = C^4H^2(C^4H^5)(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH^2.CH(C^2H^5).CO^2H$.

SYN. — *Acide α-éthyl-β-phénylpropionique, Acide phényléthylpropionique.*

Il a été préparé par Baeyer et Jackson en hydrogénant l'acide phénylangélique, obtenu synthétiquement au moyen de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide butyrique normal :

$$C^{22}H^{12}O^4 + H^2 = C^{22}H^{14}O^4.$$

L'acide phénylangélique, additionné de huit à dix fois son poids d'eau, est attaqué par une quantité calculée d'amalgame de sodium; il ne se dégage pas d'hydrogène dans cette réaction. Pour terminer l'opération, on ajoute un excès d'amalgame, on sursature par un acide et on enlève le produit par l'éther.

Ainsi préparé, l'acide éthylbenzylacétique est un liquide huileux, bouillant sans décomposition à 272 degrés.

Le *sel de baryum*, qui est très soluble dans l'eau, est sous forme d'une masse gommeuse, qui présente l'aspect d'un vernis.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{13}AgO^4$, est un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'eau (B. et J.).

Acide p-nitroéthylbenzylacétique.

Équiv... $C^{22}H^{13}AzH^8 = C^{22}H^{13}(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{13}AzO^4 = C^6H^4(AzO^2).CH^2.CH(C^2H^5).CO^2H$.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzyle p-nitré sur le dérivé sodique de l'éther éthylique de l'acide éthylmalonique, on obtient un éther que les alcalis saponifient facilement et transforment, avec perte d'acide carbonique, en acide nitrobenzyléthylacétique.

Il se présente sous forme de flocons peu solubles, se décomposant au-dessus de 300 degrés, sans entrer en fusion.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont des précipités amorphes.

Lorsqu'on nitre directement l'acide éthylphénylpropionique, on obtient un mélange d'acide para et d'acide orthonitré. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, ce dernier se transforme en éthylhydrocarbostyrile. Il se fait d'abord un amide :

$$C^{22}H^{13}(AzO^4)O^4 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{22}H^{13}(AzH^2)O^4,$$

qui se transforme ensuite en anhydride par perte d'une molécule d'eau :

$$C^{22}H^{13}(AzH^2)O^4 - H^2O^2 = C^{22}H^{13}AzO,$$

en atomes :

$$C^{11}H^{13}AzO = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C^4H^8 \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CO.$$

X

ACIDE TOLYLISOBUTYRIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^4 = C^8H^7(C^{14}H^7)O^4.$
Atom... $C^{11}H^{14}O^2 = CH^3.C^6H^4.CH^2CH(CH^3).CO^2H.$

$(CO^2H : CH^3.C^6H^4 = 1.3).$

Dans les portions de l'essence de résine qui passent de 190 à 200 degrés, Kelbe a trouvé un carbure, $C^{22}H^{16}$, le m-isobutyltoluène, qu'on isole en traitant le produit par l'acide sulfurique concentré, à 100 degrés ; on transforme l'acide sulfonique en sel plombique, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique, ce qui fournit finalement un liquide réfringent, bouillant à 186-188 degrés.

Le mélange chromique transforme le m-isobutyltoluène en acide phtalique. Avec de l'acide azotique étendu, on obtient, non de l'acide m-toluique, mais un acide qui renferme le même nombre d'équivalents de carbone que l'hydrocarbure :

$$C^{22}H^{16} + 3O^2 = H^2O^2 + C^{22}H^{14}O^4.$$

Dans cette oxydation, il peut se former soit de l'acide m-isobutylbenzoïque, soit de l'acide m-tolylisobutyrique. Kelbe pense que c'est ce dernier corps qui prend naissance.

Il cristallise dans l'éther de pétrole en belles aiguilles, fusibles à 91-92 degrés.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, fort peu soluble dans l'eau.

Acide nitrotolylisobutyrique.

Équiv... $C^{22}H^{13}AzO^8 = C^{22}H^{13}(AzO^4)O^4.$
Atom... $C^{11}H^{13}AzO^4 = CH^3.C^6H^3(AzO^2).CH^2.CH(CH^3).CO^2H.$

$(CH^3 : AzO^2.CH^2 = 1.2.5).$

Obtenu par Effront en chauffant pendant quatre heures, à 200 degrés, l'iodoisobutyltoluène, $C^{14}H^6I(C^8H^9)$, avec de l'acide azotique d'une densité de 1,12.

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles qui fondent à 139 degrés, puis se subliment également en aiguilles. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{12}Ag(AzO^4)O^4$, est un précipité cristallin, soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en lamelles brillantes.

XI

ACIDE DIMÉTHYLBENZYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^4 = C^4H(C^{14}H^7)(C^2H^3)^2O^4$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^4 = (CH^3)^2.(CH^2.C^6H^5).CO^2H$.

L'éther benzylique de cet acide a été préparé par Hodgkinson en attaquant par le sodium l'isobutyrate de benzyle, obtenu lui-même en faisant bouillir pendant plusieurs jours l'isobutyrate de potassium avec du chlorure de benzyle et un peu d'alcool.

Le résultat de la réaction est une masse jaunâtre, semi-fluide, qu'on traite avec précaution par l'eau pour enlever les sels de sodium, isobutyrate et benzoate. Il reste un liquide huileux formé de toluène et d'un produit passant de 250 à 300 degrés; rectifié dans le vide, ce dernier fournit deux liquides : le premier distillant à 200-210 degrés sous la pression ordinaire; le second passant vers 280 degrés dans le vide et vers 350 degrés à la pression normale.

Le premier est le benzylisobutyrate de benzyle, éther benzylique qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^6(C^8H^8O^4) + Na = H + C^8H^7NaO^4 + C^{14}H^6(C^{22}H^{14}O^4).$$

C'est un liquide mobile, ayant pour densité 1,0285 à 18 degrés, possédant l'odeur agréable de la cinnaméine. Ce n'est, du reste, qu'un produit intermédiaire qui, sous l'influence du sodium, se décompose en toluène, acide benzoïque et un corps qui paraît avoir pour formule $C^{28}H^{16}O^2$.

Les alcalis ne le saponifient qu'avec difficulté, avec formation de toluène, d'acides isobutyrique et benzoïque. A 200 degrés, la chaux le décompose de la même manière.

XII

ACIDE PHÉNYLVALÉRIANIQUE NORMAL.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^4 = C^{10}H^9(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH^2.CH^2CH^2.CH^2.CO^2H$.

Par l'action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde cinnamique, Perkin a obtenu l'acide cinnaménylacrylique, que l'amalgame de sodium transforme en acide dihydrocinnaménylacrylique. Soumis à l'action du froid, cet acide se

change en un produit solide, fusible à 28-29 degrés. Il n'est pas saturé, car il peut fixer une molécule d'hydrogène lorsqu'on le chauffe pendant six heures, en tubes scellés, à une température de 160 degrés. Traité par l'eau et l'acide sulfureux, le produit de la réaction est sous forme d'une huile qui se transforme bientôt en une masse cristalline, fusible à 58-59 degrés. C'est l'acide phénylvalérianique normal de Baeyer et Jackson.

Il est soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en lames rhombiques ; il se dissout facilement dans les dissolvants usuels, alcool, éther, chloroforme, etc. Avec l'acide nitrique, il donne des produits nitrés.

Le *sel de baryum* est peu soluble dans l'eau.
Le *sel d'argent* est insoluble.

Acide dibromophénylvalérianique.

Équiv... $C^{22}H^{12}Br^2O^4$.
Atom... $C^{11}H^{12}Br^2O^2 = C^6H^5.CHBr.CHBr.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Au lieu de fixer de l'hydrogène sur l'acide dihydrocinnaménylacrylique, on peut aussi et plus aisément fixer une molécule de brome. Il suffit d'opérer avec des solutions sulfocarboniques.

On obtient aussi un dérivé dibromé qui cristallise, dans un mélange de ligroïne et de chloroforme, en prismes fusibles à 108-109 degrés (B. et J.).

BIBLIOGRAPHIE

Baeyer et Jackson. — Acides phényléthylpropionique et phénylvalérianique normal. *Soc. chim.*, XXXIV, 622.
Diehl et Einhorn. — Sur les dérivés de l'acide o-amidophénylvalérique. *Soc. chim.*, XLVIII, 302.
Effront. — Sur les deux isobutyl-o-amidotoluènes isomériques et sur l'acide nitrotolylisobutylique. *Soc. chim.*, XLIII, 240.
Gasiorowski et Merz. — Préparation des nitriles en partant des formylamines : acide p-isobutylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLV, 921.
Hodgkinson. — Action du sodium sur l'isobutyrate de butyle. *Soc. chim.*, XXXV, 310.
Hofmann. — Sur l'amidotétraméthylbenzine et le nitrile qui en dérive. *Soc. chim.*, XLIV, 375.
Kelbe. — Sur le m-butyltoluène et sa transformation en acide tolylisobutyrique. *Soc. chim.*, XXXVII, 68 ; XL, 311.
Kelbe et Pfeiffer. — Isobutylbenzine : acides méta et para-isobutylbenzoïques. *Soc. chim.*, XLVII, 700.
Kreysler. — Sur quelques réactions des éthers phosphoriques des phénols : acides isobutylbenzoïque et propyl-o-toluylique. *Soc. chim.*, XLV, 928.
Lellmann et Schleich. — Éther de l'acide nitrobenzylmalonique : acide nitroéthylbenzylacétique. *Soc. chim.*, XX, 424.
Rossi. — Homologue de l'acide cuminique. *Rép. de chim. pure*, III, 196.

VI

ACIDES $C^{24}H^{16}O^4$.

I

ACIDE P-ISOAMYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^4 = C^{14}H^5(C^{10}H^{11})O^4$.
Atom... $C^{12}H^{16}O^2 = C^5H^{11}.C^6H^4.CO^2H$.

($CO^2H : C^5H^{11} = 1.4$).

Suivant Kreysler, le nitrile de cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe à 240-260 degrés le p-triphénylisoamylphosphate, $Ph(C^{22}H^{15})^3O^8$, avec du cyanure de potassium. On distille dans un courant d'hydrogène, on enlève par la lessive de soude le phénol régénéré, on épuise par l'éther et on entraîne le nitrile dans un courant de vapeur d'eau. On obtient ainsi un liquide incolore, bouillant à 260-263 degrés, qui se transforme à la saponification en acide isoamylbenzoïque :

$$C^{24}H^{15}Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{24}H^{16}O^4.$$

L'acide ainsi obtenu cristallise en aiguilles fusibles à 158 degrés ; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{15}AgO^4$, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores.

II

ACIDE α-ISOBUTYLTOLUYLIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^4 = C^{16}H^7(C^8H^9)O^4$.
Atom... $C^{12}H^{16}O^2 = C^4H^9.C^6H^3(CH^3).CO^2H$.

($CO^2H : CH^3 : C^4H^9 = 1.2.5$).

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures, à 280-290 degrés, du chlorhydrate d'orthotoluidine avec de l'alcool isobutylique, il se forme une base primaire isobutylée, l'isobutyl-o-amidotoluène, $C^{22}H^{15}(AzH^2)$, liquide doué d'une odeur agréable, bouillant à 243 degrés, qu'un excès d'acide formique transforme à chaud en dérivé formylé, $C^2O^2(C^{22}H^{17}Az)$. Ce dérivé, qui cristallise en lames incolores, à peine solubles dans l'eau froide, fusibles à 105-106 degrés, est transformé par la poudre de zinc en cyanure isobutyltoluylique, $C^{24}H^{15}Az$, qui cristallise en aiguilles blanches, colorables à l'air, fondant à 59-60 degrés, bouillant à 249 degrés. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

On arrive au même résultat lorsqu'on chauffe une dissolution alcoolique de l'amine avec du sulfure de carbone, ce qui fournit la thio-urée, $C^2S^2(C^{22}H^{16}Az)^2$; ce corps, à son tour, chauffé avec de l'acide phosphorique sirupeux, engendre un sénévol, $C^{22}H^{14}(C^2AzS.SH)$, que la poudre de zinc transforme par désulfuration dans le nitrile ci-dessus; ce dernier, hydraté par la potasse alcoolique, donne l'acide α-butyltoluylique :

$$C^{24}H^{15}Az + 2H^2O^2 = C^{24}H^{16}O^4 + AzH^3,$$

en atomes :

$$C^4H^9.C^7H^6.CAz + 2H^2O = AzH^3 + C^4H^9.C^7H^6.CO^2H.$$

Il cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles argentines, fusibles à 140 degrés, facilement sublimables. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le permanganate de potassium l'attaque difficilement. Chauffé à 240 degrés avec de l'acide azotique étendu, il se convertit en acide α-trimellitique, $C^{18}H^6O^{12}$, fusible à 216 degrés.

Le *sel d'argent* est un précipité floconneux, soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement en lamelles cristallines (E.).

III

ACIDE V-ISOBUTYLTOLUILIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^4 = C^{16}H^7(C^8H^9)O^4 = C^8H^8(C^{16}H^8O^4)$.
Atom... $C^{12}H^{16}O^2 = C^4H^9.C^6H^3(CH^3).CO^2H$.

$(CO^2H : CH^3 : C^4H^9 = 1.2.3)$.

Le nitrile de cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe avec du zinc le formo-isobutyltoluide, obtenu au moyen de la base d'Erhard, c'est-à-dire de l'isobutyl-o-amidotoluène qu'on forme synthétiquement avec l'alcool isobutylique et l'o-toluidine, en présence du chlorure de zinc. Comme précédemment, on peut aussi chauffer avec de la poudre de cuivre l'essence de moutarde toluylique correspondante. On saponifie le nitrile par la potasse alcoolique.

L'acide v-isobutyltoluylique cristallise dans l'alcool faible en lamelles argentines, fusibles à 132 degrés, peu solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool et l'éther.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui cristallise en feuillets dans l'eau bouillante (E.).

IV

ACIDE P-CUMÉNYLPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^4 = C^6H^5(C^{18}H^{11})O^4 = C^{18}H^{10}(C^6H^6O^4)$.
Atom... $C^{12}H^{16}O^2 = CH^3.CH^2.CH^2.C^6H^4.C^2H^4.CO^2H$.

Syn. — *Acide hydrocuménylacrylique.*

On fait réagir l'amalgame de sodium à 2 pour 100 sur l'acide cuménylacrylique (Perkin); il se forme plus facilement en faisant bouillir, pendant trois quarts d'heure, cet acide avec une partie de phosphore rouge et 20 parties d'acide iodhydrique d'une densité de 1,7 (Widmann).

Il cristallise dans l'acide acétique glacial en lamelles nacrées, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans le pétrole, l'acide acétique, l'alcool bouillant. Il fond à 70 degrés (P.), à 75°,5 (W.) et cristallise par le refroidissement.

Les *sels de baryum* et *de calcium* forment des précipités blancs, qui s'agglutinent par le frottement.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert bleu.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{15}AgO^4$, préparé par double décomposition, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau.

Acide bromocuménylpropionique.

Équiv... $C^{24}H^{15}BrO^4$.
Atom... $C^{12}H^{15}BrO^2 = C^3H^7.C^6H^4.C^2H^3Br.CO^2H$.

Obtenu par Perkin en abandonnant pendant plusieurs jours de l'acide cuménylacrylique avec de l'acide bromhydrique d'une densité de 1,74; il cristallise en prismes fusibles à 85-87 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; l'eau bouillante le décompose avec mise en liberté d'acide bromhydrique et régénération d'acide cuménylacrylique. La lessive de soude le dédouble en acide carbonique, acide bromhydrique et isopropylvinylbenzine, $C^{22}H^{14}$.

Acide dibromocuménylpropionique.

Équiv... $C^{24}H^{14}Br^2O^4$.
Atom... $C^{12}H^{14}Br^2O^2 = C^3H^7.C^6H^4.CHBr.CHBr.CO^2H$.

On le prépare en faisant réagir le brome à froid sur l'acide cuménylacrylique (Widmann).

Il est peu soluble dans la benzine, même bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en petits mamelons fusibles à 190 degrés.

ACIDES NITROCUMÉNYLPROPIONIQUES.

Équiv... $C^{24}H^{15}AzO^8 = C^{24}H^{15}(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{12}H^{15}AzO^4 = C^{12}H^{15}(AzO^2)O^2$.

On ne connaît que les dérivés bromés de cet acide : ils ont été obtenus par Widmann, par Einhorn et Hess, en prenant pour point de départ les acides nitrocuménylacryliques.

1° *Acide nitrocuményl-β-bromopropionique.*

Équiv... $C^{24}H^{14}BrAzO^8 = C^{24}H^{14}Br(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{12}H^{14}BrAzO^4 = C^3H^7.C^6H^3(AzO^2).CHBr.CH^2.CO^2H$.

SYN. — *Acide p-isopropyl-o-nitrophényl-β-bromopropionique.*

L'acide nitrocuménylacrylique, $C^{24}H^{13}(AzO^4)O^4$, finement pulvérisé, est chauffé pendant dix minutes à 100 degrés, en tubes scellés, dans un excès d'acide acétique cristallisable saturé à zéro d'acide bromhydrique. Une affusion d'eau sépare le produit d'addition sous forme d'un liquide huileux qui ne tarde pas à se prendre en masse :

$$C^{24}H^{13}(AzO^4)O^4 + HBr = C^{24}H^{14}Br(AzO^4)O^4.$$

Cristallisé dans la benzine chaude, il est sous forme de petits prismes soyeux, fondant vers 127 degrés en prenant une coloration brune. Il est peu soluble dans le sulfure de carbone, insoluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, la benzine.

Bouilli avec de l'eau, il reproduit ses générateurs, mais en petite quantité. Avec une solution sodique froide, il fournit le lactide β, anhydride p-nitrocuményl-lactique. En présence d'un excès d'alcali, il perd de l'acide bromhydrique; il en est de même lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique; avec l'ammoniaque, il y a formation d'un lactamide.

Pour préparer le lactide, on dissout simplement l'acide dans le carbonate de sodium, jusqu'à réaction faiblement alcaline : par substitution des éléments de l'acide bromhydrique par une molécule d'eau, il se forme un acide nitrocuményl-lactique qui se déshydrate immédiatement :

$$1^\circ\ C^{24}H^{13}(HBr)(AzO^4)O^4 + H^2O^2 = HBr + C^{24}H^{13}(H^2O^2)(AzO^4)O^4;$$
$$2^\circ\ C^{24}H^{13}(H^2O^2)(AzO^4)O^4 - H^2O^2 = C^{24}H^{13}(AzO^4)O^4,$$

en atomes :

$$C^{12}H^{13}(AzO^2)O^2 = C^3H^7.C^6H^3 \begin{cases} AzO^2 \\ CH.CH^2 \\ \ \ |\quad\ \ | \\ \ \ O—CO. \end{cases}$$

Le lactone se dépose lentement sous forme de petits cristaux fusibles à 73 degrés.

La liqueur filtrée, colorée en rouge, présente l'odeur de l'isopropylnitrostyrol ; elle contient, en outre, de petites quantités d'acide nitrocuménylacrylique et d'acide isopropylnitrophényl-lactique. Chauffé à 100 degrés pendant dix minutes, en tubes scellés, avec de l'acide bromhydrique dissous dans l'acide acétique, le lactone reproduit l'acide bromé dont il dérive.

2° *Acide nitrocuményldibromopropionique.*

Équiv... $C^{24}H^{13}Br^2AzO^8 = C^{24}H^{13}Br^2(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{12}H^{13}Br^2AzO^4 = C^3H^7.C^6H^3(AzO^2).CHBr.CHBr.CO^2H$.

1° Le *dérivé orthonitré* se forme au moyen du brome et de l'acide o-nitrocuménylacrylique.

Il cristallise dans la benzine en tablettes minces, monocliniques, fondant en se décomposant à 171 degrés; il est peu soluble dans la benzine froide. La lessive de soude, même à froid, le dédouble en acide bromhydrique et en acide bromonitrocuménylacrylique.

2° Le *dérivé métanitré* se prépare, comme le précédent, avec l'acide m-nitrocuménylacrylique.

Il cristallise dans la benzine en tables minces, fusibles à 183-184 degrés, peu solubles dans la benzine bouillante (W.).

V

ACIDE DURYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^4 = C^{24}H^{12}(C^4H^4O^4)$.
Atom... $C^{12}H^{16}O^2 = (CH^3)^4.C^6H.CH^2.CO^2H$.

Obtenu par Claus et Fohlisch en réduisant par l'acide iodhydrique les acides durylglycolique et durylglyoxylique. Il fond à 125 degrés.

Oxydé par le permanganate de potassium, il fournit, comme ses générateurs, de l'acide tétraméthylbenzoïque.

VI

ACIDE PENTAMÉTHYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^4 = C^{14}H(C^2H^3)^5O^4$.
Atom... $C^{12}H^{16}O^2 = (CH^3)^5.C^6.CO^2H$.

Le nitrile de cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe l'isonitrile correspondant au-dessus de son point de fusion (Hofmann) ; la transformation s'effectue avec un dégagement considérable de chaleur.

Ce nitrile cristallise dans l'alcool en aiguilles qui fondent à 168 degrés et qui passent à la distillation à 290-292 degrés. Sa stabilité est extraordinaire, car il n'est pas possible de le transformer soit en dérivé amidé, soit en acide pentaméthylbenzoïque ; chauffé à 220-230 degrés avec de l'acide iodhydrique, en tubes scellés, il donne de l'ammoniaque et un carbure d'hydrogène, probablement la pentaméthylbenzine de Friedel et Crafts.

VII

ACIDE TURMÉRIQUE.

Acide peu connu, qui prend naissance, d'après Jackson et Menke, lorsqu'on oxyde à froid le turmérol, $C^{36}H^{28}O^{2}$, au moyen d'une dissolution moyennement concentrée de permanganate de potassium. Après filtration, on acidifie avec l'acide sulfurique, on agite avec de l'éther, on évapore, on lave le résidu à l'eau et on purifie l'acide en passant par le sel de calcium.

Cet acide se sépare de ses sels sous forme d'un liquide huileux, qui se prend en aiguilles par le refroidissement. Il fond à 34-35 degrés ; il est fort peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Il passe difficilement à la distillation avec la vapeur d'eau.

Le *sel de calcium* cristallise en aiguilles avec trois équivalents d'eau. 100 parties d'eau à 16 degrés prennent 1,27 de sel anhydre.

Le *sel de zinc*, qui est amorphe, est moins soluble à chaud qu'à froid.

BIBLIOGRAPHIE

Claus et Fohlisch. — Sur le durylméthylcarbonyle. *Soc. chim.*, I, 210 (1869).
Effront. — Sur le nitrile isobutyltoluylique. *Soc. chim.*, XLV, 470.
Einhorn et Hess. — Acide p-isopropyl-o-nitrophényl-β-bromopropionique. *Soc. chim.*, XLV, 210.
Jackson et Menke. — Acide turmérique. *Amer. Journ.*, VI, 81.
— Sur certaines substances retirées du curcuma. *Soc. chim.*, XLIII, 87.
Hofmann. — Nitrile pentaméthylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLV, 798.
Kreysler. — Acide p-isoamylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLV, 928.
Perkin. — Acides hydrocumylangélique et cumylpropionique. *Soc. chim.*, XXIX, 34.
Widmann. — Acide cuménylpropionique. *Deuts. chem. Gesellsch.*, XIX, 2773 ; *Soc. chim.*, XLVII, 267.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I

ACIDES $C^{26}H^{18}O^4$.

ACIDE BROMHYDROCUMÉNYLCROTONIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{17}BrO^4$.
Atom... $C^{13}H^{17}BrO^2 = C^3H^7.C^6H^4.C^2H^4.CHBr.CO^2H$.

Obtenu par Perkin en fixant de l'acide bromhydrique sur l'acide cuménylcrotonique, $C^{26}H^{16}O^4$.

Il cristallise en prismes plats, pointus, fondant à 148-150 degrés, en se décomposant partiellement. Il se dissout mal dans la ligroïne, assez bien dans l'alcool et la benzine, très facilement dans l'éther (1).

Une solution sodique le dédouble en acide carbonique, acide bromhydrique et isopropylallylbenzine :

$$C^{26}H^{17}BrO^4 = C^2O^4 + HBr + C^{24}H^{16}.$$

II

ACIDES $C^{28}H^{20}O^4$.

1° ACIDE PHOTOSANTONIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{20}O^4$.
Atom... $C^{14}H^{20}O^2$.

Lorsqu'on chauffe au bain de plomb, dans un gaz inerte, hydrogène, azote ou acide carbonique, l'acide photosantonique, $C^{30}H^{20}O^8$, il perd une molécule d'acide carbonique et se transforme en acide pyrophotosantonique :

$$C^{30}H^{20}O^8 - C^2O^4 = C^{28}H^{20}O^4.$$

Il fond à 94 degrés et donne avec les bases des sels cristallisables (2).

(1) Perkin, *Formation d'acides aromatiques* (*Soc. chim.*, XXIX, 34; *Journ. of the ch. Soc.*, [1877]).
(2) Danesi et Sestini, *Dérivés de l'acide photosantonique* (*Soc. chim.*, XXXVIII, 652).

2° ACIDE BROMHYDROCUMÉNYLANGÉLIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{19}BrO^{2}$.
Atom... $C^{14}H^{19}BrO^{2} = C^{3}H^{7}.C^{6}H^{4}.C^{3}H^{6}.CHBr.CO^{2}H$.

Résulte de la combinaison de l'acide cuménylangélique avec l'acide bromhydrique d'une densité de 1,74 (Perkin).

Il cristallise en prismes aplatis, assez solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

Une lessive de soude le scinde en acide carbonique, acide bromhydrique et isopropylbuténylbenzine, $C^{26}H^{18}$:

$$C^{28}H^{19}BrO^{4} + 3NaHO^{6} + C^{2}Na^{2}O^{6} + BrNa + 2H^{2}O^{2} + C^{26}H^{18}.$$

III

ACIDES $C^{30}H^{20}O^{4}$.

ACIDE OCTYLBENZOIQUE NORMAL.

Équiv... $C^{30}H^{22}O^{4} = C^{16}H^{16}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Atom... $C^{15}H^{22}O^{2} = C^{8}H^{17}.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

On chauffe la formylamido-octybenzine avec cinq fois son poids de poudre de zinc, on ajoute au liquide distillé de l'acide sulfurique étendu et on épuise par l'éther. Celui-ci s'empare du nitrile p-octylbenzoïque, qu'on saponifie à 180-190 degrés avec un excès de potasse alcoolique. Il faut huit à dix heures de chauffe pour terminer la réaction. On évapore au bain-marie, on lave à la ligroïne et on précipite par l'acide chlorhydrique. Il ne reste plus qu'à purifier l'acide organique par cristallisation dans l'alcool bouillant (Beran).

Il cristallise à chaud dans l'alcool en fines lamelles fusibles à 139 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau, même à chaud.

Le *sel d'argent* est un précipité volumineux (1).

IV

ACIDES $C^{36}H^{28}O^{4}$.

ACIDE AXINIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{28}O^{4}$ (?).
Atom... $C^{18}H^{28}O^{2}$ (?).

La *Pharmacopée mexicaine* de 1846 signale, sous le nom d'*axine* ou d'*azé*, une matière grasse siccative, qu'on extrait en faisant bouillir avec de l'eau un *coccus* vivant sur une espèce de *Schinus*.

(1) Beran, *Soc. chim.*, XLV, 577.

C'est une masse butyreuse, soluble dans l'alcool et dans l'éther, très oxydable à l'air. Suivant Hoppe, elle donne à la saponification de l'acide laurique $C^{24}H^{24}O^{4}$, ainsi qu'un autre acide auquel il donne le nom d'acide axinique.

L'acide axinique est un liquide huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est si oxydable à l'air qu'il se recouvre en quelques minutes d'une pellicule qui entrave l'oxydation du reste de la masse. C'est probablement un acide qui appartient à la série des acides gras incomplets plutôt qu'à la série aromatique (1).

(1) Hoppe, *Rép. de chim. pure*, III, 158 (1861).

CHAPITRE V

SIXIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^4$.

GÉNÉRALITÉS.

Les acides de cette série sont aux acides aromatiques qui précèdent ce que les acides gras sont aux acides de la série acrylique : ce sont des acides incomplets qui s'unissent directement au chlore, au brome, aux hydracides, etc.

Ils dérivent des alcools $C^{2n}H^{2n-8}O^2$ de la même manière que les acides gras dérivent par oxydation des alcools $C^{2n}H^{2n+2}O^2$:

$$C^{2n}H^{2n+2}O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^{2n}H^{2n}O^4.$$
$$C^{2n}H^{2n-8}O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^{2n}H^{2n-10}O^4.$$

Entre l'alcool et l'acide existe également un aldéhyde qui fixe l'oxygène avec facilité, à la manière de l'aldéhyde éthylique par exemple. C'est ainsi que l'essence de cannelle ou hydrure de cinnamyle engendre de l'acide cinnamique. Mais ces modes de formation avec les alcools ou les aldéhydes correspondants ne peuvent constituer des méthodes générales de préparation, car il est difficile d'arrêter à temps la transformation, et la molécule succombe facilement à l'oxydation. Aussi a-t-on cherché à reproduire ces acides par synthèse.

Dès l'année 1856, Bertagnini obtenait synthétiquement l'acide cinnamique en chauffant pendant quelques heures, vers 125-130 degrés, des quantités équivalentes de chlorure benzoïque et d'essence d'amandes amères :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^3ClO^2 = HCl + C^{18}H^8O^4.$$

Réaction qui revient à combiner l'essence avec l'acide acétique :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4 = H^2O^2 + C^{18}H^8O^4.$$

Malheureusement, la réaction de Bertagnini ne paraît pas susceptible d'une application générale, et, lorsqu'elle est applicable, le rendement est faible. Avec le benzylal et le chlorure de butyle, par exemple, l'acide $C^{22}H^{12}O^4$ ne se forme qu'en petite quantité :

$$C^{14}H^6O^2 + C^8H^7ClO^2 = HCl + C^{22}H^{12}O^4.$$

Une méthode générale de formation des acides $C^{2n}H^{2n-10}O^2$ a été découverte

par Perkin ; elle consiste à faire réagir les anhydrides des acides gras sur les aldéhydes aromatiques $C^{2n}H^{2n-8}O^2$, à une température de 170-180 degrés, en présence d'une substance déshydratante ou capable de se combiner à l'aldéhyde, comme l'acétate de sodium :

$$C^{2n}H^{2n-8}O^4 + C^{4m}H^{4m-2}O^6 = C^{2m}H^{2m}O^4 + C^{2n+2m}H^{2n+2m-10}O^4.$$

Ainsi, avec le benzylal et l'anhydride acétique, on obtient par la réaction de Perkin de l'acide cinnamique :

$$C^{14}H^6O^2 + C^8H^8O^6 = C^4H^4O^4 + C^{18}H^8O^4.$$

Au fond, cette réaction ne diffère pas de celle de Bertagnini :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^2O^2(HCl) = HCl + C^{18}H^8O^4.$$
$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^2O^2(C^4H^4O^4) = C^4H^4O^4 + C^{18}H^8O^4.$$

Dans les deux cas, l'acide aromatique résulte de la combinaison d'une molécule d'aldéhyde benzoïque avec une molécule d'acide acétique, moins une molécule d'eau.

Le rôle de l'acétate de soude dans la réaction de Perkin a été interprété de plusieurs manières.

En se fondant sur le fait qu'avec un mélange de succinate de sodium, d'anhydride acétique et de benzaldéhyde, il se forme l'anhydride d'un acide $C^{22}H^{12}O^{10}$:

$$C^8H^6O^8 + C^{14}H^6O^2 = C^{22}H^{12}O^{10},$$

Fittig pense que l'anhydride acétique agit comme corps déshydratant, et que l'aldéhyde se combine primitivement au sel sodique, d'où résulte une combinaison qui perd ensuite une molécule d'eau :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^3NaO^4 = C^{18}H^9NaO^6 = C^{18}H^7NaO^4 + H^2O^2.$$

Mais on peut aussi admettre que l'aldéhyde réagit directement sur l'anhydride, car en présence des sels sodiques des homologues de l'acide acétique et de l'anhydride acétique, c'est d'abord l'anhydride de l'acide supérieur qui prend naissance, l'acétate de sodium agissant alors comme déshydratant (Tiemann et Kraaz). Avec le propionate de sodium, par exemple, on aurait les réactions suivantes :

$$C^{14}H^6O^2 + C^6H^5NaO^4 + C^4H^2O^2(C^4H^4O^4) = C^{14}H^6O^2 + C^6H^4O^2(C^4H^4O^4) + C^4H^3NaO^4$$
$$= C^{20}H^{10}O^4 + C^4H^4O^4 + C^4H^3NaO^4.$$

Quoi qu'il en soit, la réaction de Perkin est très générale et permet de réaliser la synthèse d'un grand nombre d'acides organiques ; seulement, les résultats varient suivant les conditions de l'expérience. Chauffe-t-on seulement à

100 degrés un mélange de benzylal, de butyrate de sodium et d'anhydride acétique, on n'obtient que de l'acide phénylangélique :

$$C^{14}H^6O^2 + C^8H^7NaO^4 + C^8H^6O^6 = C^4H^4O^4 + C^4H^3NaO^4 + C^{22}H^{12}O^4.$$

La température est-elle de 180 degrés, il se forme très peu d'acide phénylangélique et beaucoup d'acide cinnamique.

Elle s'applique également aux aldéhydes de la série grasse : l'aldéhyde valérique, par exemple, chauffé avec de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique, engendre un acide non saturé, $C^{24}H^{12}O^4$; avec l'œnanthol, on obtient l'acide $C^{18}H^{16}O^4$ (Fittig).

Non seulement elle permet d'obtenir des acides à fonction simple, mais aussi des acides à fonction mixte : lorsqu'on chauffe 1 partie d'aldéhyde méthylprotocatéchique (vanilline) avec 1 partie de propionate de sodium sec et 3 parties d'anhydride propionique, on obtient de l'acide propio-homoférulique que les alcalis dédoublent en acides propionique et homoférulique, ce dernier étant à l'acide cinnamique ce que la vanilline est à l'aldéhyde benzoïque.

La réaction de Perkin se prête aussi à la formation des dérivés nitrés.

Lorsqu'on chauffe, par exemple, pendant quatre heures, à une température de 125 degrés, un mélange d'aldéhyde m-nitrobenzoïque, de succinate de sodium et d'anhydride acétique, il se fait de l'acide m-nitrophénylparaconique, $C^{22}H^9(AzO^4)O^4$; en substituant à l'aldéhyde méta son isomère para, on obtient l'acide p-nitrophénylparaconique. La réaction fait défaut lorsqu'on remplace le succinate de sodium par son éther éthylique ou lorsqu'on chauffe l'aldéhyde avec le succinate seulement. Il résulte de là que, en général, dans la synthèse des acides par condensation des aldéhydes, d'après la méthode de Perkin, il faut mettre en présence un sel de soude et un anhydride.

Quelques acides $C^{2n}H^{2n-10}O^4$ ont été préparés par l'action du sodium sur les éthers des acides gras de certains alcools aromatiques. C'est ainsi que l'acide phénylcrotonique peut être formé au moyen de l'éther benzylpropionique :

$$2\,C^{14}H^6(C^6H^6O^4) + Na^2 = C^{14}H^8 + C^6H^5NaO^4 + H^2 + C^{20}H^9NaO^4.$$

Quelques alcools-acides $C^{2n}H^{2n-8}O^6$ se décomposent, à une température assez élevée, en eau et en acides $C^{2n}H^{2n-10}O^4$. Tel est le cas de l'acide phényllactique qui se dédouble à 180 degrés en eau et acide cinnamique :

$$C^{18}H^{10}O^6 = H^2O^2 + C^{18}H^8O^4.$$

Par une simple ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu, l'acide oxypropylbenzoïque donne de l'acide propénylbenzoïque.

Les acides $C^{2n}H^{2n-10}O^4$ sont solides, peu solubles dans l'eau, volatilisables pour la plupart dans la vapeur d'eau. Ils s'unissent non seulement aux haloïdes et aux hydracides, mais aussi à l'hydrogène, comme les acides acryliques, pour reproduire les acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$. Ils se combinent avec l'acide hypochloreux et aussi avec les sulfites alcalins.

Chauffés au rouge avec de la chaux ou de la baryte, ils se dédoublent en acide carbonique et en carbures, $C^{2n}H^{2n-8}$. Ils sont facilement oxydables, car le mélange chromique les attaque à la température ordinaire : l'acide cinnamique et ses homologues donnent de l'essence d'amandes amères, puis de l'acide benzoïque. Avec l'acide nitrique fumant, il se fait des dérivés nitrés. Quelques-uns, sous l'influence de la chaleur, éprouvent des modifications profondes et se transforment en acides isomériques ou polymériques, qui se différencient de leurs générateurs par une stabilité plus grande et par une solubilité moindre : ils ne fixent ni l'hydrogène, ni le brome, et résistent énergiquement à l'action des oxydants.

Voici la liste des acides $C^{2n}H^{2n-10}O^4$ actuellement connus :

Acide cinnamique (3 isomères).................	$C^{18}H^8O^4$.
— phénylcrotonique (6 isomères)............	$C^{20}H^{10}O^4$.
— phénylangélique (3 isomères)............	$C^{22}H^{12}O^4$.
— cuménylacrylique (2 isomères)............	$C^{24}H^{14}O^4$.
— cuménylcrotonique.......................	$C^{26}H^{16}O^4$.
— cuménylangélique (1 isomère)............	$C^{28}H^{18}O^4$.
. . . .	
. . . .	
— pimarique (3 isomères)..................	$C^{40}H^{30}O^4$.

I

ACIDES $C^{a8}H^{8}O^{4}$.

I

ACIDE CINNAMIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{3}(C^{12}H^{5})O^{4} = C^{12}H^{4}(C^{6}H^{4}O^{4})$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{2} = C^{6}H^{5}.CH : CH.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide phénylacrylique.*

CH
HC CH
HC CH
CH.CH.CO²H

Fig. 41.

HISTORIQUE.

L'acide cinnamique, entrevu dès l'année 1780 par Trommsdorff, se dépose souvent en cristaux prismatiques volumineux dans les vieilles essences de cannelle. Il a été caractérisé comme un principe immédiat en 1834 par Dumas et Péligot, à la suite de leurs belles recherches sur les essences de cannelle de Ceylan et de Chine; jusque-là, il avait été confondu avec l'acide benzoïque et avec l'acide succinique.

Depuis cette époque, on l'a rencontré dans d'autres produits organiques, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison : dans le styrax liquide, en partie libre, en partie sous forme d'éther cinnamylcinnamique (styracine) (Simon); dans le baume de Tolu (Fremy, Deville, E. Kopp), libre ou combiné à l'alcool benzylique; dans le baume du Pérou, soit libre, soit à l'état d'éther benzylique, à côté de l'acide benzoïque (Kraut, Delafontaine); dans les feuilles des *Globularia alypum* et *vulgaris* (Heckel), ainsi que dans celles de l'*Ankiatus Japonicus* (Eykman).

La présence simultanée des acides cinnamique et benzoïque s'observe dans plusieurs produits naturels. C'est ainsi qu'Aschoff, en 1861, ne trouva dans un échantillon de benjoin de Sumatra que de l'acide cinnamique dans la proportion de 11 pour 100, et seulement de l'acide benzoïque dans un benjoin amygdaloïde de Siam et de Penan, tandis que Kolbe et Lautemann ont constaté dans un autre échantillon de ce dernier produit la présence simultanée des deux acides aromatiques. La même remarque s'applique au baume de Tolu, qui ne

contient ordinairement que de l'acide cinnamique (Pelouze et Fremy); mais dans d'autres échantillons, on y a rencontré en outre de l'acide benzoïque (Scharling, Busse).

L'acide cinnamique a été étudié, dans ces dernières années, par plusieurs chimistes, notamment par Carles, Perkin, Fittig, Michael, etc.

Sa synthèse a été faite d'abord par Bertagnini, puis par Perkin, Fittig, Michael, etc., en faisant réagir sur l'essence d'amandes amères l'acide acétique ou l'un de ses dérivés, comme le chlorure acétique, l'anhydride acétique, l'acide malonique.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide cinnamique prend régulièrement naissance dans l'oxydation de l'alcool et de l'aldéhyde cinnamiques. Suivant Anschütz, l'éther cinnamique phénylique prend naissance lorsqu'on soumet à une distillation brute l'éther fumarique diphénylique :

$$(C^{12}H^4)^2C^8H^4O^8 = C^2O^4 + C^{12}H^4(C^{18}H^8O^4).$$

Sa formation synthétique a été observée dans plusieurs circonstances :

1° Par Bertagnini, au moyen de l'essence d'amandes amères et du chlorure d'acétyle, à une température de 125 degrés :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^3ClO^2 = HCl + C^{18}H^8O^4;$$

2° Par Schiff, en chauffant simplement le benzylal avec de l'acide acétique, en présence de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de zinc :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4 = H^2O^2 + C^{18}H^8O^4;$$

3° Par Perkin, avec un mélange formé de 1 partie de benzylal, 1 partie d'acétate de sodium et 3 parties d'anhydride acétique. On fait bouillir pendant longtemps, ou mieux on chauffe le tout à 180 degrés, en tubes scellés. On peut remplacer l'acétate de sodium par le valérianate : il se forme d'abord de l'acétate de sodium et de l'anhydride valérianique (Tiemann et Herzfeld);

4° Par Fittig, lorsqu'on chauffe à 150 degrés un mélange de butyrate de sodium, d'aldéhyde benzoïque et d'anhydride acétique. On observe en même temps la formation d'un peu d'acide phénylangélique, mais ce dernier est prépondérant si on chauffe seulement à 100 degrés pendant soixante heures. A la température ordinaire, le benzylal réagit sur un mélange d'anhydride acétique et de carbonate de sodium; il y a dégagement d'acide carbonique et formation d'acide cinnamique. En remplaçant l'anhydride par l'acide acétique, il faut chauffer à 100 degrés; autrement, on obtient un acide non saturé, $C^{20}H^8O^8$ (F.);

5° Par Michael, en faisant réagir à 130 degrés l'acide malonique sur l'aldéhyde benzoïque, en présence de l'acétate de sodium fondu :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{4}O^{8} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{18}H^{8}O^{4}.$$

On arrive au même résultat au moyen de l'aldéhyde, du malonate de soude et de l'anhydride acétique ou même de l'acide acétique (Fittig).

Suivant Slocum, un mélange de benzylal, d'anhydride acétique et de propionate de sodium fournit 1/10e d'acide cinnamique et 9/10es d'acide phénylcrotonique. En remplaçant le propionate par l'acétate sodique, la réaction ne commence pas au-dessous de 125 degrés, et il n'y a pas formation d'acide phényllactique, comme on aurait pu le penser :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{3}NaO^{4} = C^{18}H^{9}NaO^{6};$$

ce qui paraît tenir à ce que cet acide-alcool, en présence de l'anhydride, se convertit déjà vers 60 degrés en acétophényl-lactique :

$$C^{4}H^{2}O^{2}(C^{18}H^{10}O^{6}).$$

Ce corps, chauffé seul, ne se dédouble qu'au delà de 200 degrés en acides acétique et cinnamique; mais en présence d'un excès d'anhydride acétique, le dédoublement commence déjà de 115 à 120 degrés.

Suivant Swarts, lorsqu'on attaque par le sodium le bromostyrol, en présence de l'acide carbonique, il y a formation d'acides cinnamique et hydrocinnamique :

$$C^{16}H^{7}Br + Na^{2} + C^{2}O^{4} = NaBr + C^{18}H^{7}NaO^{4}.$$

Erlenmeyer, qui a répété cette expérience, n'a obtenu que les acides phénylpropionique et phénylpropiolique.

L'acide cinnamique se prépare au moyen du styrax ou du baume de Tolu.

Dans le premier cas, on commence par distiller le styrax avec cinq à six fois son poids d'eau pour recueillir le styrol, qui vient se condenser avec l'eau dans le récipient. Le résidu est traité à plusieurs reprises à l'ébullition avec une solution faible de carbonate sodique. La solution aqueuse concentrée est précipitée par l'acide chlorhydrique. On purifie l'acide en le faisant cristalliser dans de la ligroïne bouillante, liquide passant de 105 à 130 degrés (Rudnew) et laissant de côté les matières résineuses.

Pour 3 livres de styrax, il faut employer 2 litres de soude à 24 degrés B. Il est important de faire bouillir pendant longtemps, afin de décomposer les éthers cinnamiques ; à froid, la lessive étendue ne pourrait dissoudre que l'acide cinnamique libre (Miller).

On peut aussi utiliser le baume de Tolu. A cet effet, on le traite à plusieurs reprises par une solution bouillante de carbonate sodique, de plus en plus étendu, on évapore fortement les solutions réunies et on les précipite par l'acide chlorhydrique. La majeure partie de l'acide cinnamique se dépose sous forme

d'une huile brune, qui se prend bientôt en masse, tandis qu'une autre portion, encore dissoute, cristallise par le refroidissement. On réunit le tout, on le pulvérise, et on le dissout à 80 degrés dans de l'ammoniaque caustique étendue de deux fois son volume d'eau, de manière à laisser de côté la majeure partie de la résine; on met de nouveau l'acide en liberté et on achève de le purifier par cristallisation dans la ligroïne.

PROPRIÉTÉS.

L'acide cinnamique cristallise dans l'alcool en lamelles ou en prismes incolores, souvent volumineux, appartenant au système monoclinique (Schabus-G. Rose); sa densité est égale à 1,195 (S.), à 1,245 (Kopp), à 1,2475 à 4 degrés (Schröder), à 1,0565 à 133 degrés. Il fond à 133 degrés, bout à 300 degrés et distille sans altération; il est volatil dans la vapeur d'eau. Chauffé longtemps seul, il finit par se dédoubler en acide carbonique et en styrol (Howard) :

$$C^{18}H^{8}O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{16}H^{8}.$$

Il est encore moins soluble dans l'eau froide que l'acide benzoïque, car il exige, suivant Kopp, 3500 parties d'eau pour se dissoudre à 17 degrés; il est, par contre, très soluble dans l'éther et l'alcool, car 1 partie se dissout dans 4,3 parties d'alcool absolu, à une température de 20 degrés; 1 partie se dissout à 15 degrés dans 16,8 parties de chloroforme, et dans 109,6 parties de sulfure de carbone (Stockmeir); il est à peine soluble dans la ligroïne froide, assez soluble au contraire à chaud.

Distillé avec un excès de baryte ou de chaux, il donne de l'acide carbonique et du styrol (Cahours et Gerhardt); il se forme un peu de benzine dans cette réaction (Howard). Fondu avec de la potasse caustique, il dégage de l'hydrogène et se dédouble finalement en acides acétique et benzoïque (Chiozza) :

$$C^{18}H^{8}O^{4} + 2KHO^{2} = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{14}H^{5}KO^{4} + H^{2}.$$

Par fusion avec la soude, il se produit surtout de l'acide carbonique et de la benzine (Barth).

Avec l'oxyde puce de plomb, l'acide azotique étendu, le mélange chromique, etc., il se développe une odeur d'amandes amères et on obtient de l'acide benzoïque.

Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de cinnamyle :

$$C^{18}H^{8}O^{4} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + C^{18}H^{7}ClO^{2}.$$

Avec l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, il y a formation d'acide hydrocinnamique :

$$C^{18}H^{8}O^{4} + H^{2} = C^{18}H^{10}O^{4}.$$

Il fixe directement à froid les acides bromhydrique et iodhydrique. L'acide hypochloreux le transforme en acide phénylchlorolactique :

$$C^{18}H^8O^4 + ClHO^2 = C^{18}H^9ClO^6.$$

L'acide α-iodo-β-phényl-lactique prend naissance au contact d'une solution aqueuse de chlorure d'iode.

Distillé avec une solution aqueuse de chlorure de chaux, il donne lieu à une vive effervescence, et on recueille un dérivé chloré; il en est de même avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium, ou lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans un soluté aqueux et bouillant d'acide cinnamique.

L'acide sulfurique fumant le convertit en dérivé sulfuré. Avec l'acide nitrique concentré, il y a formation d'un dérivé nitré, si on évite toute élévation de température; autrement, il se dégage des vapenrs nitreuses, avec formation d'hydrure de benzoyle, d'acides benzoïque et nitrobenzoïque (Mulder).

Par une longue ébullition avec le sulfite de potassium, il se produit de l'acide phénylsulfopropionique, $C^{18}H^{10}S^2O^{10}$; avec de l'acide sulfurique à 50 ponr 100, on obtient du distyrol, $C^{32}H^{16}$, de l'acide carbonique et un acide distyrolique, $C^{34}H^{16}O^4$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'oxyde de carbone, vers 200 degrés, sur un mélange de cinnamate de sodium et d'éthylate sodique, on obtient des produits complexes, notamment des acides huileux, paraissant avoir pour formules $C^{26}H^{16}O^4$ et $C^{34}H^{24}O^4$ (Schröder).

D'après Anschütz, les éthers cinnamiques des phénols se dédoublent à la distillation en acide carbonique et en hydrocarbures :

$$C^{12}H^4(C^{18}H^8O^4) = C^2O^4 + C^{28}H^{12}.$$

Introdnit dans l'organisme, l'acide cinnamique se retrouve dans les urines à l'état d'acide hippurique (Erdmann, Marchand).

CINNAMATES.

L'acide cinnamique est monobasique et ses sels neutres sont représentés par formule générale $C^{18}H^7MO^4$.

Les sels alcalins sont fort solubles dans l'eau; ceux à base terreuse sont peu solubles; les autres sont insolubles dans l'eau. Suivant Kraut, l'acide cinnamique se différencie de l'acide atropique en ce que les sels neutres solubles précipitent immédiatement les sels de manganèse.

Lorsqu'on distille les cinnamates avec de l'acide nitrique, il se développe des vapeurs rutilantes, ainsi que de l'essence d'amandes amères, laquelle se produit aussi par l'action de l'acide chromique sur les cinnamates.

Les cinnamates précipitent les sels ferriques en jaune. La plupart d'entre eux ont été décrits par Herzog.

Cinnamate d'ammoniaque.

Équiv... $C^{18}H^7(AzH^4)O^4 + Aq.$
Atom... $C^9H^7O^2.AzH^4 + Aq.$

On l'obtient en dissolvant à chaud l'acide libre dans l'ammoniaque caustique. Par le refroidissement, il se dépose en cristaux avec ceux du sel suivant. Il dégage de l'ammoniaque par la fusion, donne un résidu cristallin et laisse un résidu d'aspect résineux.

En présence d'un excès d'acide, on obtient un sel acide, encore moins soluble que le précédent.

Cinnamate de potassium.

Équiv... $C^{18}H^7KO^4 + Aq.$
Atom... $C^9H^7KO^2 + Aq.$

Il se dépose en cristaux qui appartiennent au système clinorhombique; il perd son eau de cristallisation à 120 degrés et décrépite lorsqu'on le chauffe brusquement. Il est assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau, moins toutefois que le benzoate correspondant.

Le *sel acide*, qui est très peu soluble, se prépare en dissolvant de l'acide cinnamique dans une dissolution chaude de cinnamate de potassium, il se dépose en cristaux par le refroidissement.

Le *cinnamate sodique*, $C^{18}H^7NaO^4 + Aq$, présente les mêmes caractères que le sel neutre de potassium.

Cinnamates alcalino-terreux.

Le *cinnamate de baryum*, $C^{18}H^7BaO^4 + H^2O^2$, se précipite en lamelles lorsqu'on le prépare à froid par double décomposition. Il est soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne en cristaux par refroidissement. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *cinnamate de strontium* présente les mêmes caractères, mais il cristallise avec deux molécules d'eau.

Le *cinnamate de calcium*, $C^{18}H^7CaO^4 + 3\,Aq$, se précipite à froid par double décomposition. Il se dépose d'une solution saturée à l'ébullition en masses cristallines, assez légères, perdant leur eau de cristallisation au-dessus de 100 degrés. Il est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide. D'après Kraut, il exige pour se dissoudre 608 parties d'eau à 17°,5, et 601,2 à 13 degrés.

Cinnamate de magnésie.

Équiv... $C^{18}H^{7}MgO^{4} + 3Aq.$
Atom... $C^{9}H^{7}MgO^{2} + 3Aq.$

On l'obtient en dissolvant le carbonate de magnésie dans une solution alcoolique d'acide cinnamique. Il cristallise par évaporation.

Cinnamates de fer.

Le *sel ferreux* est un précipité jaune, peu soluble dans l'eau.

Le *sel ferrique* présente les mêmes caractères.

Le *cinnamate de bismuth* et celui d'*étain* (sel stannique) sont des précipités blancs. Il en est de même du *sel mercureux*.

Le *cinnamate de nickel* est un précipité vert, soluble dans l'alcool.

Le *cinnamate de cobalt*, également soluble dans l'alcool, est sous forme d'un précipité rosé.

Les *sels de zinc* et *de cadmium* cristallisent avec une molécule d'eau (Schiff); celui de *manganèse* avec deux molécules.

Cinnamate de cuivre.

Équiv... $C^{18}H^{7}CuO^{4} + nCuHO^{2}.$
Atom... $(C^{9}H^{7}O^{2})^{2}Cu + Cu(OH)^{2}.$

Il se forme lorsqu'on mélange des solutions chaudes de cinnamate d'ammonium et de sulfate de cuivre. C'est une poudre amorphe, d'un blanc bleuâtre, retenant de l'eau qu'on ne peut guère enlever sans altération.

A la distillation sèche, il fournit d'abord de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone dans le rapport de 3 à 1; ensuite il se dégage de l'acide carbonique, de l'acide cinnamique, du cinnamène et il reste comme résidu du cuivre métallique (Kopp).

Cinnamate de plomb.

Équiv... $C^{18}H^{7}PbO^{4}.$
Atom... $(C^{9}H^{7}O^{2})Pb.$

Poudre grenue, anhydre, cristalline, insoluble dans l'eau, que l'alcool dédouble en acide cinnamique et en sous-sel.

Cinnamate d'argent.

Équiv... $C^{18}H^{7}AgO^{4}.$
Atom... $C^{9}H^{7}AgO^{2}.$

Précipité blanc, caillebotté, qui finit par devenir cristallin, se conservant assez bien à la lumière.

Il ne se dissout pas dans l'eau, même à chaud, mais il est légèrement soluble dans la liqueur d'où il s'est précipité.

Cinnamate d'antimoine et de potasse.

Il se dépose d'un mélange de cinnamate de potassium et d'émétique sous forme de cristaux déliés, qui se redissolvent à la longue dans la liqueur précipitante. Ce sel, qui retient de l'eau de cristallisation, donne par la coloration un résidu incolore qui fait effervescence avec les acides et devient rouge orangé par l'hydrogène sulfuré.

Dinitrure d'acide cinnamique.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{4}(AzO^{4})^{2}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{2}(AzO^{2})^{2}$.

On l'obtient en faisant passer un courant d'acide hypoazotique dans une solution formée de 1 partie d'acide cinnamique et 5 parties de benzine (1).

Cristaux transparents, limpides, très instables, que l'eau décompose en acide carbonique, acide azoteux et nitrostyrol :

$$C^{18}H^{8}O^{4}(AzO^{4}) = C^{2}O^{4} + AzHO^{4} + C^{16}H^{7}(AzO^{4}).$$

Produits de substitution de l'acide cinnamique.

ACIDE FLUOCINNAMIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{7}FlO^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{7}FlO^{2} = C^{6}H^{4}Fl.C^{2}H^{2}.CO^{2}H$.

On fait bouillir 1 partie de sulfate o-diazobenzoïque avec 4 à 5 parties d'acide fluorhydrique.

Il cristallise en longue aiguilles brillantes, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition. On peut le volatiliser sans décomposition.

ACIDES CHLOROCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{7}ClO^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{7}ClO^{2}$.

1° *Acide o-chlorocinnamique.*

$C^{6}H^{4}Cl.CH : CH.CO^{2}H$.
$(CO^{2}H : Cl = 1.2)$.

Obtenu par Gabriel et Herzberg en additionnant le nitrate o-diazocinnamique de dix fois son poids d'acide chlorhydrique fumant. On chauffe au bain-

(1) Gabriel, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XVIII, 2438.

marie à 40-50 degrés, ce qui donne lieu à un dégagement gazeux ; on filtre et on fait cristalliser la masse solide dans l'alcool.

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 200 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, à peine solubles dans l'eau et dans la ligroïne.

Bouilli avec dix fois son poids d'acide iodhydrique et de phosphore amorphe, il se transforme en acide hydrocinnamique-orthochloré, $C^{18}H^{9}ClO^{4}$.

2° *Acide m-chlorocinnamique.*

($CO^{2}H : Cl = 1.3$).

Préparé par Gabriel et Herzberg en échangeant contre du chlore les éléments d'amidogène de l'acide m-amidocinnamique.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles jaunâtres, confuses, plus solubles que celles de l'acide ortho. Il fond à 176 degrés. Il est très soluble dans l'éther, dans l'alcool, surtout à chaud, beaucoup moins dans la benzine et dans la ligroïne.

3° *Acide p-chlorocinnamique.*

($CO^{2}H : Cl = 1.4$).

On le prépare comme l'acide *ortho*, au moyen de l'acide p-amidocinnamique.

Il cristallise confusément en aiguilles solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, la benzine et l'éther. Il fond à 240-242 degrés (G. et H.).

4° *Acide phényl-α-chloracrylique.*

Équiv... $C^{18}H^{7}ClO^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{7}ClO^{2} = C^{6}H^{5}.CH : CCl.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide α-monochlorocinnamique.*

Il prend naissance :

1° Par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide phényldichloropropionique, qu'on prépare en saturant de chlore une solution d'acide cinnamique dans le sulfure de carbone. Il se forme en même temps un peu de l'isomère β ; on opère la séparation des deux sels potassiques par cristallisation dans l'alcool ; le sel α étant le moins soluble se dépose le premier sous forme de longues aiguilles (Jutz) ;

2° En faisant réagir sur l'essence d'amandes amères un mélange de monochloracétate de sodium et d'anhydride acétique, à une température de 100-110 degrés ; on distille le produit de la réaction dans un courant de vapeur d'eau (Plöehl) ;

3° Lorsqu'on fait bouillir, pendant sept heures environ, l'acide phénylchlorolactique avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium (Forrer) :

$$C^{18}H^{9}ClO^{6} = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{7}ClO^{4}.$$

Le produit de la réaction, dissous dans l'eau chaude, est précipité par l'acide chlorhydrique, et le précipité est purifié par cristallisation dans l'eau.

4° Le chlorure α-chlorocinnamique se forme lorsqu'on traite l'éther benzoylacétique par un mélange de protochlorure et de perchlorure de phosphore (Perkin).

L'acide α-chlorocinnamique cristallise en longues et minces aiguilles, bleuâtres par réflexion, fusibles à 138-139 degrés (F.), à 142 degrés (J.); comme pour l'acide α-bromé, le point de fusion est plus élevé que celui de l'acide β. Il est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la ligroïne. Il donne directement avec le brome un produit d'addition qui cristallise en lames incolores, fusibles à 136 degrés, décomposables à froid par le carbonate sodique, avec formation de styrolène bromé.

Le *sel de calcium* est moins soluble que celui de l'isomère β, propriété qu'on peut utiliser pour opérer la séparation des deux acides.

5° *Acide phényl-β-chloracrylique.*

$(C^6H^5.CCl : CH.CO^2H)$.

Il cristallise en lamelles fusibles à 114 degrés. Il n'est pas susceptible de se transformer en acide α, comme on l'observe avec les dérivés bromés correspondants (P.).

ACIDES TRICHLORACÉTIQUES.

Équiv... $C^{18}H^5Cl^3O^4$.
Atom... $C^9H^5Cl^3O^2 = C^6H^2Cl^3.C^2H^2.CO^2H$.

1° *Acide α.*

$(C^2H^2 : Cl^3 = 1.2.4.5)$.

Obtenu par Seeling en traitant l'α-trichlorobenzaldéhyde par l'acétate de sodium et l'anhydride acétique (1).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 200-201 degrés.

2° *Acide β.*

$(C^2H^2 : Cl^3 = 1.2.3.4)$.

Se prépare comme le précédent au moyen du β-trichlorobenzaldéhyde.

Il cristallise en petits mamelons fusibles à 18 degrés.

(1) Seeling, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXVII, 151.

ACIDES BROMOCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^7BrO^4$.
Atom... $C^9H^7BrO^2$.

1° *Acide o-bromocinnamique.*

($C^6H^4Br : C^2H^2.CO^2H$).

Une solution chaude d'acide o-nitrocinnamique, additionnée d'une solution également chaude de sulfate ferreux saturée d'ammoniaque, se transforme en acide o-amidé, dont le chlorhydrate donne avec le nitrite de sodium l'acide o-diazocinnamique. Cet acide diazoïque est-il traité au bain-marie par dix fois son poids d'acide bromhydrique d'une densité de 1,9, on obtient une masse épaisse de cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il est sous forme de fines aiguilles aplaties ou en écailles, fusibles à 211-212 degrés. Il est peu soluble dans le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme, très soluble dans l'acide acétique, l'éther et l'alcool chaud. Il se transforme en acide o-bromhydrocinnamique sous l'influence du phosphore et de l'acide iodhydrique.

2° *Acide méta-bromhydrocinnamique.*

($C^6H^4Br : C^2H^2.CO^2H$).

L'acide m-nitrocinnamique est transformé, comme précédemment, en acide amidé, puis en acide diazoïque. Ce dernier, dont le nitrate se décompose dans l'eau bouillante avec formation d'acide m-coumarique, forme avec l'acide bromhydrique un acide métabromé, fusible à 178-179 degrés, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine, surtout à chaud.

Comme produit accessoire, il se forme un dérivé plus bromé, qui paraît répondre à la formule $C^{18}H^{17}Br^3O^4$.

A l'ébullition, en présence du phosphore et de l'iode, l'acide métabromé se transforme en acide bromhydrocinnamique (Gabriel).

3° *Acides phénylbromacryliques.*

Équiv... $C^{18}H^7BrO^4 = C^6H^2Br(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^9H^7BrO^2 = C^6H^5.C^2HBr.CO^2H$.

Dès l'année 1866, Glaser a obtenu les acides α et β en traitant par la potasse alcoolique l'acide $\alpha\beta$-phényldibromopropionique, fusible à 195 degrés; on les prépare par des précipitations fractionnées, l'acide α étant le moins soluble. A cet effet, on évapore l'alcool, on ajoute successivement de l'acide chlorhydrique :

il se précipite d'abord de l'acide α, en combinaison potassique, puis en mélange huileux des deux isomères, et, en dernier lieu, des lamelles d'acide β pur.

Kinnicut opère sur l'éther éthylique de l'acide dibromé qu'il traite par la potasse alcoolique : on sépare les deux acides par l'eau bouillante qui abandonne d'abord l'acide α.

Stockmeir conseille de dissoudre à chaud 100 grammes d'acide phényldibromopropicnique dans 100 grammes d'alcool à 95 degrés et d'ajouter au liquide une solution alcoolique contenant deux molécules de potasse dissoute dans l'alcool à 95 degrés. On laisse refroidir, on filtre, on évapore l'alcool et on fait bouillir le résidu pour chasser le bromostyrol qui prend naissance dans la réaction; on sépare ensuite les deux acides par des précipitations fractionnées au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide α est peu stable et se transforme aisément en sa modification isomérique. En effet, lorsqu'on éthérifie sa solution alcoolique au moyen du gaz chlorhydrique, on n'obtient que l'éther de l'acide β, et la partie non éthérifiée dans ces conditions est toujours l'acide β. Suivant Glaser, le même changement moléculaire se produit dans la distillation. Il représente donc un état moléculaire instable, qui tend vers la forme plus stable de l'acide β (Barrisch).

1° *Acide α.*

($C^6H^5.CH : CBr.CO^2H$).

Préparé comme il a été dit ci-dessus, on le purifie en passant par le sel ammoniacal, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique. Il se forme encore lorsqu'on fait bouillir l'acide α avec l'acide β-phényltribromopropionique, $C^{18}H^7Br^3O^4$: en chauffant à l'ébullition 20 grammes d'acide β avec 200 centigrammes d'eau, il se sépare du dibromostyrol que la vapeur d'eau entraîne en partie, tandis que la liqueur claire laisse déposer l'acide bromé par le refroidissement; on le purifie par une nouvelle cristallisation (Kinnicut et Palmer).

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 131 degrés (B.), à 132 degrés (K. et P.), passant en grande partie à la distillation sans décomposition. Il est peu soluble dans l'éther pur, extrêmement soluble dans l'alcool; l'acide sulfurique le dissout sans altération. La limaille de zinc et l'acide acétique le ramènent à l'état d'acide cinnamique (Michael). Il absorbe la vapeur de brome et se tranforme en acide α-tribromophénylpropionique (G.).

Ses sels sont cristallisables.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^6BrBaO^4$, qu'on prépare par double décomposition avec le chlorure de baryum, est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, au contact de l'eau, ne donne pas de bromure d'argent, même à une température de 150 degrés (G.). C'est un corps pulvérulent, susceptible de cristalliser en lamelles dans l'eau chaude.

Le *sel d'ammonium*, $C^{18}H^6Br(AzH^4)O^4$, est en aiguilles aplaties, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{18}H^7BrO^4)$, qui fond à 159 degrés sous une pression de 14 millimètres, se transforme à la distillation en éther β; il en est de même à la lumière.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{18}H^7BrO^4)$, qui éprouve la même transformation dans les mêmes circonstances, bout à 294 degrés, à 187 degrés sous une pression de 29^{mm},5 et à 160 degrés sous une pression de 10 millimètres (Anschütz et Selden).

Le *chlorure*, $C^{18}H^6BrO^2Cl$, qui se prépare avec l'acide libre α ou β et le perchlorure de phosphore, est un liquide bouillant à 152°,5 sous une pression de 12 millimètres (A. et S.). Traité par l'ammoniaque, il donne un acide qui cristallise dans l'eau en lamelles fusibles à 118,5-119 degrés.

2° *Acide* β.

($C^6H^5.CBr.CH.CO^2H$).

Il cristallise dans l'eau bouillante, par le refroidissement, en grands cristaux plats, fusibles à 120 degrés, très solubles dans l'alcool, la benzine et l'eau bouillante. Chauffé à 120 degrés, en tubes scellés, avec l'acide bromhydrique concentré, il se transforme en acide β-phénylbromolactique, ω-bromostyrol, α-bromostyrol et bromure de styrol, $C^{16}H^8Br^2$. Avec le brome, il donne le même acide tribromé que l'acide α ; avec la limaille de zinc et l'acide acétique, l'acide cinnamique. Chauffé à 140 degrés avec une lessive étendue de potasse, il se scinde en acides carbonique et bromhydrique; il y a en même temps formation d'un produit huileux, non bromé. L'alcool et le gaz chlorhydrique le convertissent en éther α-bromocinnamique.

Le *sel de potassium*, $C^{18}H^6BrKO^4$, cristallise en aiguilles fines, déliquescentes, très solubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum* est en aiguilles déliquescentes.

Le *sel d'argent* est un précipité caséeux, assez soluble dans l'eau, qui le décompose à l'ébullition en acide libre et en sel basique.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{18}H^7BrO^4)$, obtenu au moyen du sel précédent et de l'éther méthyliodhydrique, bout à 145-147 degrés sous une pression de 1' millimètres, et à 177 degrés (A. et S.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{18}H^7BrO^4)$, qu'on prépare avec l'éther éthyliodhydrique, bout vers 175 degrés sous une pression de 30 millimètres(1).

Suivant Leuckar', les deux acides α et β-bromocinnamiques se différencient nettement par l'action qu'exerce sur eux l'acide sulfurique concentré : l'acide α ne semble pas être sensiblement attaqué, tandis que l'acide β se dissout lentement en formant un soluté brun qui, versé dans l'eau, précipite des flocons jaune clair qu'on lave à l'eau et qui se dissolvent partiellement dans le carbonate sodique. La partie dissoute est précipitée par un acide, le précipité est redissous dans l'ammoniaque, puis précipité à nouveau par le chlorure de

(1) Anschütz et Selden, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XX, 1384.

calcium; le sel calcique, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'acide chlorhydrique. En faisant cristalliser le produit obtenu dans un mélange à volumes égaux de nitrobenzine et d'acide acétique cristallisable, on obtient de belles aiguilles jaunes, fusibles à 260 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Ce corps, qui répond à la formule $C^{38}H^{12}O^{8}$, donne un sel ammoniacal qui fournit par double décomposition des sels jaunes, insolubles dans l'eau froide.

Le résidu insoluble dans le carbonate sodique, après des lavages à chaud avec l'alcool et l'acide acétique, donne dans le phénol bouillant des cristaux retenant du phénol qu'ils ne perdent que vers 250 degrés en se décomposant, sauf une petite portion qui se sublime. Décomposée par l'anhydride acétique bouillant, cette combinaison phénolique laisse déposer des lamelles irisées, qui ne contiennent plus de phénol, et dont la composition à 120 degrés se rapproche de la formule $C^{34}H^{12}Br^{2}O^{4}$. Ce dérivé, qui résiste aux agents oxydants, est soluble dans le phénol bouillant, la nitrobenzine, l'aniline, l'acide sulfurique concentré; à l'ébullition, la potasse alcoolique prend une coloration violette. L'élimination du brome, par la poudre de zinc, fournit son corps fusible à 127 degrés, soluble dans l'acool absolu, paraissant avoir pour formule $C^{34}H^{12}O^{4}$; les alcalis, à l'ébullition, prennent une coloration violette, tandis que l'acide sulfurique concentré le dissout en prenant une teinte rosée.

3° *Acide poly-β-bromocinnamique.*

Équiv... $(C^{18}H^{7}BrO^{4})^{2}$.

Atom... $(C^{9}H^{7}BrO^{2})^{2} = C^{6}H^{5}.CBr:CH.C(OH) \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle C(OH).CH:CBr.C^{6}H^{5}$ (?).

Suivant Stockmeir, l'acide β-bromocinnamique se polymérise au contact d'une solution d'acide bromhydrique saturée à zéro.

Le corps qui en résulte cristallise en prismes monocliniques, en tablettes dans la benzine, en lamelles dans l'eau chaude, bien moins solubles que les acides α et β. Il fond à 153°,5. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine bouillante, peu soluble dans la ligroïne, même à chaud. Bouilli avec une lessive de soude, il se dédouble en acides carbonique et bromhydrique, phénylacétylène, avec un peu d'α-bromostyrol et d'acide phénylpropiolique. L'amalgame de sodium le transforme en acide hydrocinnamique; l'acide bromhydrique fumant, vers 80 degrés, le scinde en acétophénone, acides bromhydrique et carbonique, le tout accompagné de phénylacétaldéhyde. Une solution acétique, saturée à zéro d'acide bromhydrique, le transforme en acide isobromocinnamique, fusible à 159-160 degrés. Au contact de l'acide sulfurique, il donne du bromacétophénone et de l'acide benzoylacétique, $C^{18}H^{8}O^{6}$, en atomes : $C^{9}H^{8}O^{3} = C^{6}H^{5}.CO.CH^{2}.CO^{2}H$.

Enfin, il n'est pas saturé, car il s'unit directement au brome.

4° *Acide isobromocinnamique.*

Équiv... $(C^{18}H^{7}BrO^{4})^{2}$.
Atom... $(C^{9}H^{7}BrO^{2})^{2} = C^{6}H^{5}.CBr.CH.C(OH)O.O.C(OH).CBr.CH.C^{6}H^{5}$ (?).

Il se forme, suivant Stockmeir, lorsqu'on abandonne pendant vingt-quatre heures une solution acétique du corps précédent, saturée à zéro d'acide bromhydrique ; on précipite ensuite par l'eau.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles fusibles à 159-160 degrés; l'acide bromhydrique fumant, vers 80 degrés, le dédouble comme son isomère.

Le même acide, suivant Michael et Browne, semble prendre naissance avec l'acide phénylpropiolique au contact d'une solution d'acide bromhydrique saturée à zéro, au voisinage de zéro. On obtient un acide fusible à 158°,5, peu soluble dans l'alcool froid et la benzine, susceptible de fixer directement du brome.

Le *sel de baryum* cristallise en prismes très solubles dans l'eau, ayant pour formule $2\,C^{18}H^{6}BrBaO^{4} + H^{2}O^{2}$.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{7}BrO^{4})$, obtenu avec le sel d'argent et l'éther iodhydrique, est un liquide bouillant à 150-152 degrés, sous une pression de 15 millimètres (M. et B.).

5° *Acide bromocinnamique.*

Suivant Michael et Browne, on trouve dans l'eau mère du corps précédent un acide isomérique qu'on extrait en neutralisant par l'ammoniaque, précipitant par le chlorure de baryum.

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles et dans le chloroforme en prismes rhombiques, fusibles à 133-134 degrés. Il est très soluble dans l'alcool et dans la benzine chaude, beaucoup moins dans le sulfure de carbone et dans la ligroïne, même à chaud.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{6}BrBaO^{4}$, cristallise en lamelles rhombiques peu solubles, car 100 parties d'eau à 6 degrés n'en prennent que 0,776.

ACIDE DIBROMOCINNAMIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{6}Br^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{6}Br^{2}O^{2} = C^{6}H^{5}.C^{2}Br^{2}.CO^{2}H$.

Obtenu par Roser et Haseloff en combinant l'acide phénylpropiolique avec le brome :

$$C^{18}H^{6}O^{4} + Br^{2} = C^{18}H^{6}Br^{2}O^{4}.$$

Il se produit simultanément deux isomères, l'un fusible à 100 degrés, l'autre fusible à 139 degrés, qui paraît plus stable. En effet, le premier est déjà trans-

formé à froid par l'acide sulfurique en dérivé de l'indonaphtène, comme l'acide monobromocinnamique fusible à 120 degrés, propriété qui n'appartient ni à l'acide monobromé α, ni à l'acide bibromé fusible à 139 degrés ; car les deux derniers dérivés, ainsi que l'acide cinnamique ordinaire, fusible à 133 degrés, appartiennent dès lors à la même série, tandis que les deux premiers, fusibles à une température plus basse, appartiennent à une autre série (R. et H.).

ACIDES IODOCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^7IO^4$.
Atom... $C^8H^7IO^2$.

Les trois isomères de position, *ortho*, *méta* et *para*, ont été préparés par Gabriel et Herzberg.

1° *Acide ortho.*

$C^6H^4I.C^2H^2.CO^2H$.
$(CO^2H : I = 1.2)$.

On décompose le nitrate o-diazocinnamique par 2 parties d'acide iodhydrique additionné de 2 parties d'eau ; on élimine l'iode, mis en liberté, au moyen de l'hyposulfite de sodium, et on fait cristalliser le produit dans l'alcool absolu.

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 212-214 degrés. Ses propriétés sont analogues à celles de l'acide o-chlorocinnamique : traité par le phosphore et l'acide iodhydrique, il se convertit successivement en acides iodhydrocinnamique et hydrocinnamique.

2° *Acide méta.*

$C^6H^5I.C^2H^2.CO^2H$.
$(CO^2H : I = 1.3)$.

On prend pour point de départ l'acide m-amidocinnamique, $C^{18}H^7(AzH^2)O^4$, dans lequel on remplace les éléments de l'amidogène par l'iode, en passant par le dérivé diazoïque et en opérant comme ci-dessus.

Il cristallise en aiguilles fondant à 181-182 degrés, en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau, davantage dans la benzine, la ligroïne et l'alcool, surtout à chaud.

3° *Acide para.*

$C^6H^5I.C^2H^2.CO^2H$.
$(CO^2H : I = 1.4)$.

Se prépare comme ses isomères, au moyen de l'acide p-amidocinnamique.

Masse cristalline jaunâtre, en cristaux confus, qui se décomposent sans fondre vers 255 degrés.

ACIDES NITROCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{7}(AzO^{2})O^{2} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).C^{2}H^{2}.C^{2}H^{2}.CO^{2}H$.

On connaît les trois isomères de position. Ils ont été étudiés par Beilstein et Kuhlberg, Gabriel et Meyer, Fischer et Kuzel, Tiemann, Oppermann et Oppenheim.

1° *Acide ortho.*

$(CO^{2}H : AzO^{2} = 1.2)$.

Il prend naissance, en même temps que l'isomère *para*, lorsqu'on dissout à froid 1 partie d'acide cinnamique dans 5 parties d'acide nitrique à 48 degrés B. (B. et K.), ou lorsqu'on attaque l'o-nitrobenzaldéhyde par l'anhydride acétique, en présence de l'acétate de sodium (G. et M.).

On ajoute 1 partie d'acide cinnamique pulvérisé dans 5 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1,48, refroidi à la glace; il se fait un précipité qu'on reprend par l'alcool bouillant; par le refroidissement l'*acide para*, peu soluble à froid, se dépose presque complètement. Le produit qui reste en dissolution est transformé par l'alcool et le gaz chlorhydrique en éthers éthyliques qu'on sépare par l'alcool froid, l'*éther ortho* étant très soluble dans l'alcool froid, tandis que l'*éther para* est à peine soluble (Beilstein).

Morgan opère la séparation en faisant passer immédiatement un courant d'acide chlorhydrique dans le mélange alcoolique refroidi, l'éther p-nitrocinnamique se précipitant au fur et à mesure de sa formation.

Tiemann et Oppermann introduisent 1 partie d'acide cinnamique pulvérulent dans 6 parties d'acide azotique fumant refroidi à zéro; la réaction terminée, ils ajoutent de la neige au mélange pour éviter tout échauffement et précipitent ensuite par l'eau. On fait digérer pendant quelques heures le précipité avec un peu d'alcool, qui enlève de préférence les matières colorantes et l'acide cinnamique non attaqué; on le dissout alors dans l'alcool absolu et on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans le soluté. Par le refroidissement, l'*éther para* se dépose sous forme de fines aiguilles, fusibles à 137-138 degrés. On filtre, on précipite par l'eau, le précipité séché est dissous dans l'alcool et soumis à la cristallisation; les eaux mères sont précipitées par l'eau; et, avec ce précipité, on recommence le même traitement, tant qu'il se dépose des cristaux aiguillés de l'éther *para*. Finalement, l'eau précipite l'éther *ortho* sous forme d'une huile qui se fige lentement et qui cristallise dans l'alcool en gros cristaux cubo-octaédriques, fusibles à 42 degrés.

L'acide libre se prépare en saponifiant à l'ébullition l'éther *ortho* avec une dissolution concentrée de soude (Müller), ou mieux avec un mélange à parties égales d'acide acétique, d'acide sulfurique et d'eau (Drewsen). Fischer et Kuzel conseillent de prendre 150 parties d'éther, 375 parties d'eau et 750 parties

d'acide sulfurique; on agite et on ajoute une quantité d'acide sulfurique égale à la première. Lorsqu'un peu du précipité obtenu par l'eau se dissout entièrement dans l'ammoniaque, on précipite par une affusion d'eau.

L'acide o-nitrocinnamique fond à 232 degrés (B. et K.), à 237 degrés (T. et O.), à 240 degrés (Baeyer); chauffé avec précaution et en petite quantité, il peut être sublimé. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid; l'acide sulfurique le dissout à une douce chaleur et le soluté prend bientôt une coloration bleue caractéristique (Baeyer). Le mélange chromique le transforme en acide o-nitrobenzoïque. Il se combine plus difficilement au brome que son éther éthylique. Le sulfate ferreux le transforme en acide amido-o-cinnamique, dont l'anhydride interne n'est autre chose que le carbostyrile.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^6(AzO^4)BaO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles jaune clair, microscopiques, perdant aisément leur eau de cristallisation. Il est moins soluble dans l'eau bouillante que le suivant.

Le *sel de calcium* est en aiguilles jaunes, assez solubles dans l'eau, surtout à chaud.

Le *sel de plomb* se présente sous forme d'aiguilles microscopiques, fort peu solubles.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2[C^{18}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 72-73 degrés, peu solubles dans l'eau bouillante (B. et K.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{18}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise en aiguilles rhombiques, fusibles à 42 degrés (B. et K.), à 44 degrés (Baeyer). Il est très soluble dans l'éther ordinaire, l'alcool chaud, la benzine et le sulfure de carbone.

Le *chlorure o-nitrocinnamique*, $C^{18}H^6(AzO^2)O^2Cl$, en atomes :

$$C^9H^6AzO^3Cl = C^6H^4(AzO^2).CH:CH.CO^2Cl,$$

qu'on obtient au moyen du perchlorure de phosphore, cristallise en prismes, fusibles à 64°,5, très solubles dans l'alcool et dans la benzine (F. et K.).

L'acide o-nitrocinnamique est profondément décomposé par le mélange nitrosulfurique.

2° *Acide méta.*

$(CO^2H : AzO^2 = 1.3)$.

On chauffe pendant quatre heures 10 parties de nitrobenzaldéhyde, 14 parties d'anhydride acétique et 6 parties d'acétate de sodium (R. Schiff).

Il cristallise en fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 196-197 degrés (T. et O.).

A l'oxydation, il donne de l'acide m-nitrobenzoïque; avec le mélange nitrosulfurique, il y a formation d'un acide m-dinitrocinnamique, qui se décompose déjà vers zéro en acide carbonique et ω-3-dinitrostyrol.

3° *Acide para.*

$(C^2O^2H : AzO^4 = 1.4)$.

L'acide p-nitrocinnamique cristallise en prismes brillants, fusibles à 285-286 degrés (T. et O.). Il est fort peu soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, insoluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone. Le mélange chromique le change en acide p-nitrobenzoïque: il se comporte vis-à-vis du brome comme l'isomère *ortho*. Traité par le mélange nitrosulfurique, il se convertit en acide p-nitrophényl-α-nitroacrylique; il en est de même de ses éthers.

Maintenu pendant longtemps à 280-290 degrés, il se détruit en grande partie et une petite quantité d'acide o-nitré se trouve dans les produits qui se subliment dans ces conditions (T. et O.).

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^6Ca(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles aplaties, courtes, solubles dans l'eau, surtout à chaud (B. et K.).

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^6Ba(AzO^4)O^4 + 3$ Aq, cristallise en aiguilles microscopiques, jaunâtres, peu solubles, perdant à 100 degrés une partie de leur eau de cristallisation et le reste à 150 degrés (E. Kopp).

Le *sel de magnésium* cristallise avec trois molécules d'eau, tandis que celui d'*argent* est anhydre.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2[C^{18}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise en aiguilles fusibles à 161 degrés, bouillant à 281-286 degrés (K.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{18}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 136 degrés (Mitscherlich), à 138°,5 (B. et K.), à peine solubles dans l'éther froid et dans l'alcool. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide p-amidocinnamique, $C^{18}H^7(AzH^2)O^2$, et du p-amidostyrol, $C^{18}H^7(AzH^2)$ (Bender).

L'*anhydride p-nitrocinnamique*, $C^{18}H^6(AzO^4)O^2[C^{18}H^7(AzO^4)O^4]$, en atomes:

$$C^{18}H^{12}Az^2O^7 = [C^9H^6(AzO^2)O]^2O,$$

se prépare en arrosant le nitrocinnamate de potassium avec de l'oxychlorure de phosphore, et en chauffant le mélange jusqu'à ce qu'il ne présente plus d'odeur. En reprenant le produit par un soluté de carbonate de potassium, il reste une poudre jaunâtre, qu'il faut laver rapidement à l'eau et sécher dans le vide. C'est de l'anhydride, contenant toujours un peu de l'acide hydraté. Il est plus fusible que le dernier, se ramollit dans l'eau bouilante. On ne peut le purifier par l'éther qui le dissout à peine, ni par l'alcool qui l'éthérifie avec la plus grande facilité (Chiozza).

ACIDES DINITROCINNAMIQUES.

Équiv... $C^{18}H^6(AzO^4)^2O^4$.
Atom... $C^9H^6(AzO^2)O^2$.

1° *Acide α-m-dinitrocinnamique.*

$(C^6H^4(AzO^2).CH:C(AzO^2).CO^2H)$.

edlander et Lazarius dissolvent l'acide m-nitrocinnamique dans le mélange Fitrosulfurique refroidi à zéro (1 partie d'acide azotique de 1,5 de densité et 2 parties d'acide sulfurique). Au bout de peu de temps, même à zéro, il se dégage déjà de l'acide carbonique, l'acide dinitré se dédoublant en dinitrostyrol et acide carbonique. Le mélange acide étant versé sur de la glace et les acides neutralisés par la soude, le dinitrostyrol se précipite.

L'éther αm-dinitrocinnamique s'obtient au contraire facilement en traitant l'éther m-nitrocinnamique par le mélange nitrosulfurique froid; une affusion d'eau le précipite.

Il cristallise dans un mélange de benzine et de ligroïne en tables brillantes, appartenant au type anorthique; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ses réactions sont les mêmes que celles de l'acide p-nitrophénylnitracrylique. Bouilli avec de l'eau, il se décompose en acide carbonique, alcool, nitrométhane et m-nitrobenzaldéhyde; l'alcool le transforme en m-nitrophényl-β-nitrolactate diéthylique; avec l'acide chlorhydrique, à l'ébullition, il y a formation d'hydroxylamine.

2° *Acide α-p-dinitrocinnamique.*

$(C^6H^4(AzO^2).CH:C(AzO^2).CO^2H)$.

Syn. — *Acide p-nitrophényl-α-nitracrylique.*

On dissout 1 partie d'acide p-nitrocinnamique dans l'acide sulfurique et on verse dans le soluté 7 parties du mélange nitrosulfurique, en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 10 degrés (Friedlander et Mähly).

Il cristallise en lamelles brillantes, assez solubles dans l'eau; mais il est si peu stable que sa solution se décompose déjà au voisinage de zéro, avec dégagement d'acide carbonique et formation de nitrophénylnitroéthylène, $C^{12}H^4(AzO^4)C^4H^2(AzO^4)$, en atomes :

$$C^6H^4(AzO^2).CH:CH(AzO^2).$$

Le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique le transforme en acide p-amidophényl-α-amidoacrylique; par une réduction plus avancée, il y a production de p-amidophénylaniline.

L'*éther éthylique* fond déjà à 109-110 degrés, tandis que l'*éther méthylique* ne fond qu'à 129 degrés.

Friedlander et Mähly n'admettent qu'un groupe nitré dans le noyau benzinique :

1° Parce que l'acide se transforme nettement par oxydation en acide p-nitrobenzoïque et non en dérivé dinitré ;

2° Parce que l'eau bouillante fournit seulement de l'acide p-nitrobenzoïque et du nitrométhane :

$$C^{22}H^{10}Az^2O^{12} + 2H^2O^2 = C^{14}H^5(AzO^4)O^4 + C^2H^3(AzO^4) + C^2O^4 + C^4H^6O^2.$$

Les acides agissent d'une manière analogue, mais le nitrométhane se transforme alors en hydroxylamine.

Les alcalis fournissent des résultats moins nets : dirigé dans une solution éthérée de dinitrocinnamate de méthyle, le gaz ammoniac sépare une masse verdâtre, soluble dans l'eau, altérable, dont la solution aqueuse donne des précipités amorphes avec les sels métalliques. Les sels barytique et argentique donnant à l'analyse des chiffres qui conduisent aux formules $C^{20}H^9Ba(AzO^4)^2O^6$ et $C^{20}H^9Az(AzO^4)^2O^6$, il est vraisemblable d'admettre que ce sont les sels d'un *éther méthylique p-nitrophényl-α-nitro-β-lactique*.

L'ébullition de l'éther dinitrocinnamique avec une lessive faible de soude conduit à un autre résultat : on recueille un amas de lamelles brillantes, jaunes, fusibles à 188 degrés, ayant pour composition $C^{28}H^{10}Az^2O^6$ (F. et M.).

ACIDE α-CHLORO-P-NITROCINNAMIQUE.

Équiv... $C^{18}H^6ClAzO^8 = C^{18}H^6Cl(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^9H^6ClAzO^4 = C^6H^4(AzO^2).CH:CCl.CO^2H$.

Obtenu par Lipp en chauffant à 180 degrés, avec de l'acide chlorhydrique, l'acide p-nitro-α-chlorolactique, $C^{18}H^8Cl(AzO^4)O^6$:

$$C^{18}H^{10}Cl(AzO^4)O^6 = H^2O^2 + C^{18}H^6Cl(AzO^4)O^4.$$

Il cristallise dans l'alcool en longs prismes, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool chaud, fusibles à 224 degrés.

ACIDES P-NITROPHÉNYLBROMACRYLIQUES.

Équiv... $C^{18}H^6Br(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^9H^6Br(AzO^2)O^2 = C^6H^4(AzO^2).C^2HBr.CO^2H$.

La bromuration des éthers nitrocinnamiques s'effectue avec une certaine difficulté. Pour y réussir, on introduit 20 grammes d'éther p-nitrocinnamique dans 300 grammes de sulfure de carbone anhydre et 15 grammes de brome : il se fait de l'éther p-nitrophényldibromopropionique, qui cristallise dans l'alcool et dans l'éther en prismes clinorhombiques, fusibles à 111 degrés.

La potasse alcoolique (deux molécules) enlève de l'acide bromhydrique à cet éther et le transforme en deux éthers nitrobromocinnamiques isomériques, et aussi en acides p-nitrophénylpropiolique et nitrobromocinnamiques, ces derniers surtout combinés à la potasse. Les deux éthers bromonitrés sont séparés par l'alcool et purifiés par cristallisation dans l'éther ordinaire : l'un d'eux se présente en grands prismes transparents, jaunâtres, brillants, fusibles à 63 degrés, il répond à l'acide α; l'autre, qui donne par saponification l'acide β, est en grandes aiguilles, fusibles à 93 degrés, peu solubles dans l'alcoo froid.

Il est important de n'employer que deux molécules de potasse caustique dans l'opération précédente, car, en présence d'un excès d'alcali, tout le brome est enlevé à l'état d'acide bromhydrique et on n'obtient que de l'acide p-nitrophénylpropiolique, $C^{18}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$:

$$C^{10}H^{7}Br^{2}(AzO^{4})O^{4} + 3KHO^{2} = 2KBr + 3H^{2}O^{2} + C^{10}H^{4}K(AzO^{4})O^{4}.$$

Lorsqu'on cherche à saponifier l'éther par l'eau, on n'obtient à 120 degrés que de l'acide nitrocinnamique régénéré.

1° *Acide α.*

Il cristallise en aiguilles fusibles à 146 degrés; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que son isomère, peu soluble dans le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{5}BaBr(AzO^{4})O^{4}$, est cristallin et anhydre; l'eau le décompose à l'ébullition en acide carbonique, bromure de baryum et p-nitrophénylacétylène, $C^{16}H^{5}(AzO^{4})$, en atomes :

$$C^{8}H^{5}(AzO^{2}) = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).C \vdots CH.$$

La réaction est donc la suivante :

$$C^{18}H^{5}BaBr(AzO^{4})O^{4} = C^{2}O^{4} + BaBr + C^{16}H^{5}(AzO^{4}).$$

2° *Acide β.*

Il cristallise en fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 205 degrés, peu solubles dans l'eau froide et dans le sulfure de carbone, même à chaud, très solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne et le chloroforme.

Le *sel de baryum*, qui ressemble au précédent, se dédouble de la même manière sous l'influence de l'eau bouillante.

II

ACIDE ATROPIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^4$.
Atom... $C^9H^8O^2 = CH^2 : C(C^6H^5).CO^2H$.

Syn. — *Acide α-phénylacrylique.*

PRÉPARATION.

Il a été découvert en 1863 par Kraut, en chauffant en tubes scellés l'atropine avec de la baryte, l'alcaloïde se dédoublant par hydratation d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{34}H^{23}AzO^6}_{\text{Atropine.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{18}H^{10}O^6}_{\text{Acide tropique.}} + \underbrace{C^{16}H^{15}AzO^2}_{\text{Tropine.}}.$$

L'acide tropique, à son tour, se change par perte d'eau en acides atropique et isatropique. Lossen opère le dédoublement avec de l'acide chlorhydrique fumant, à une température de 120-130 degrés :

$$C^{34}H^{23}AzO^6 = C^{18}H^8O^4 + C^{16}H^{15}AzO^2.$$

Traité au réfrigérant ascendant, ou mieux distillé et cohobé dans une cornue avec dix fois son poids d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, l'acide atrolactique se convertit en acide atropique (Ladenburg et Rügheimer) :

$$C^{18}H^8(H^2O^2)O^4 = H^2O^2 + C^{18}H^8O^4.$$

Spiegel a réalisé la synthèse de l'acide atropique en prenant pour point de départ le méthylbenzoyle : on fait réagir sur ce corps, en présence de l'eau, le cyanure de potassium, ce qui fournit la *cyanhydrine* du *méthylbenzoyle*. C'est un corps huileux que l'acide chlorhydrique fumant transforme en acide chlorhydratropique, après quatre heures de chauffe à 130 degrés. Chauffé avec une lessive de soude, cet acide chloré se transforme rapidement en acide atropique :

$$C^{18}H^9ClO^4 = HCl + C^{18}H^8O^4.$$

Toutefois, si on porte la température à 120-130 degrés, on obtient de l'acide tropique :

$$C^{18}H^9ClO^4 + H^2O^2 = HCl + C^{18}H^{10}O^6.$$

Les acides atropique, hydratropique, atrolactique et tropique présentent donc entre eux une étroite relation, et la synthèse de l'un d'eux implique celle de tous les autres.

Pour le préparer, on ajoute un litre d'eau à un mélange de 50 grammes d'atropine et 100 grammes d'hydrate de baryte; on fait bouillir pendant quinze heures environ au réfrigérant ascendant; on évapore un peu la solution, on la filtre chaude et on précipite par l'acide chlorhydrique; la majeure partie de l'acide atropique cristallise par le refroidissement. On enlève ce qui reste en dissolution au moyen de l'éther; on purifie le tout par cristallisation dans un mélange à parties égales d'eau et d'alcool (Fittig et Wurster).

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise dans l'alcool en tablettes monocliniques, dans l'alcool aqueux en feuillets ou en aiguilles fusibles à 106-107 degrés; il distille sans altération vers 267 degrés et bout à 202-204 degrés sous une pression de 75 millimètres; il se volatilise dans la vapeur d'eau. Il exige 692,5 parties d'eau à 19°,5 pour se dissoudre; il est très soluble dans le sulfure de carbone.

Le mélange chromique le dédouble en acide carbonique et en acide benzoïque; la potasse caustique en fusion le transforme en acide formique et en acide α-toluique. Avec l'amalgame de sodium, il donne de l'acide hydratropique, $C^{18}H^{10}O^4$.

L'acide chlorhydrique fumant le transforme à froid, plus rapidement à 100 degrés, en acide p-chlorhydratropique; à 140 degrés, ce produit d'addition est détruit sans reproduire le générateur. Avec l'acide hypochloreux, on obtient l'acide chloratropique, $C^{18}H^9ClO^6$. A froid, l'acide bromhydrique fumant le convertit en acides α et β-bromhydratropiques, $C^{18}H^9BrO^4$; à 100 degrés, l'acide β se produit seul. Il se combine avec le brome pour engendrer l'acide dibromhydratropique. A une haute température, il se convertit en acides α et β isatropiques.

Les atropates alcalins ne précipitent pas les sels de manganèse, caractère qui différencie l'acide atropique de l'acide cinnamique (Kraut).

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^7CaO^4 + 5\,Aq$, se dépose sous forme de gros cristaux, solubles dans 43 parties d'eau à 18 degrés (K.). Lossen a obtenu un hydrate à une molécule d'eau.

Le *sel d'argent* est anhydre.

Acide chloratropique.

Équiv... $C^{18}H^7ClO^4$.
Atom... $C^9H^7ClO^2$.

Ce composé a été obtenu par Ladenburg en traitant l'acide tropique par le perchlorure de phosphore et en versant dans l'eau le produit de la réaction. Il se sépare une huile qui se prend en masse cristalline au bout de deux ou trois jours. Il cristallise dans l'eau en aiguilles volatiles, fusibles à 85 degrés, irritant fortement les yeux.

Acide bromatropique.

Équiv... $C^{18}H^{7}BrO^{4}$.
Atom... $C^{9}H^{7}BrO^{2} = C^{6}H^{5}.C^{2}HBr.CO^{2}H$.

Obtenu par Fittig et Wurster en faisant bouillir avec de l'eau l'acide dibromhydratropique, $C^{18}H^{8}Br^{2}O^{4}$.

Il se dépose dans l'eau en fines aiguilles, fusibles à 130 degrés, inaltérables dans l'eau bouillante et dans les lessives alcalines. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante et dans la ligroïne chaude. Il fixe directement une molécule de brome.

III

ACIDES ISATROPIQUES.

Équiv... $C^{36}H^{16}O^{8} = 2(C^{18}H^{8}O^{4})$.
Atom... $C^{18}H^{16}O^{4} = C^{6}H^{5}.C(CO^{2}H).CH^{2}$
$C^{6}H^{4}.CH(CO^{2}H).CH^{2}$.

Ils prennent naissance, à côté des acides tropique et atropique, lorsqu'on chauffe l'atropine en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique (Lossen). Par une ébullition soutenue dans l'eau, ou mieux chauffé à 140 degrés avec ce liquide, l'acide atropique se polymérise et se transforme en acides isatropiques; ces derniers, probablement l'acide α, se produisent déjà lorsqu'on fait simplement cristalliser l'acide atropique dans l'eau bouillante (Fittig et Wurster).

1° ACIDE α.

Il constitue la majeure partie de la polymérisation de l'acide atropique, lorsqu'on chauffe modérément ce dernier. La transformation s'effectue par la fusion de l'acide ou par son ébullition avec l'eau; ce dernier moyen le fournit beaucoup plus pur, mais l'ébullition doit être prolongée pendant vingt-quatre heures pour 10 grammes de produit; en outre, elle est difficile à conduire en raison des soubresauts qui se produisent au sein de la masse. La chaleur seule donne un produit plus ou moins coloré suivant la température, qui doit être comprise entre 140 et 160 degrés. Dans tous les cas, le produit de la réaction, qu'on purifie par cristallisation, est formé par un mélange des deux isomères α et β. On opère la séparation avec l'acide acétique cristallisable, étendu de son volume d'eau : l'acide α, qui est le plus abondant, cristallise en premier lieu.

L'acide α-isatropique se dépose sous forme de croûtes mamelonnées, formées de très petits cristaux, fusibles à 237 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, assez soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, à peine

soluble dans l'éther, la benzine, la ligroïne, le sulfure de carbone, derniers caractères qui le différencient de son générateur. L'amalgame de sodium est sans action sur lui; il ne se combine pas à froid avec le brome ni avec l'acide bromhydrique, même à la température de 140 degrés.

Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il donne de l'acide carbonique, de l'anthraquinon, de l'acide o–benzoylbenzoïque.

A la distillation sèche, il se dégage des produits gazeux et on obtient un liquide peu coloré contenant un carbure d'hydrogène, l'*atronol*, de l'*acide atronique*, de l'acide α-isatropique, accompagné d'un peu d'acide β. On sépare le carbure par l'éther, après avoir saturé les acides par la soude. Sursaturée par l'acide chlorhydrique, la solution alcaline fournit un volumineux précipité blanc, qui se transforme rapidement en une masse dure, qu'on lave par trituration avec de l'eau et qu'on traite ensuite par quarante fois son poids d'eau additionnée d'ammoniaque pour redissoudre les acides. En ajoutant du chlorure de calcium, il se précipite à froid de l'atronate de calcium, et, à l'ébullition, du β-isatropate de calcium, tandis que l'α-isatropate reste dissous, grâce à la présence d'un autre sel calcique.

L'*acide atronique*, $C^{34}H^{14}O^{4}$, est monobasique. C'est une poudre blanche, à peine soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, d'où il cristallise en prismes épais, limpides, fusibles à 164 degrés.

L'*atronol*, $C^{32}H^{14}$, est un liquide épais, limpide, ne se concrétant pas à —18 degrés, distillable à 225-226 degrés. L'oxydation par l'acide chromique le convertit en acide o-benzoyle-benzoïque.

Lorsqu'on ajoute à l'acide α-isatropique 8 à 10 volumes d'acide sulfurique, la température ne dépassant pas 40-50 degrés, il se produit une coloration jaune avec dégagement d'oxyde de carbone et formation d'eau; la masse étant reprise par l'eau et le soluté étant concentré, il se dépose des croûtes cristallines d'un acide qu'on purifie en passant par le sel sodique. C'est l'*acide isatronique*, $C^{34}H^{14}O^{4}$, qui dérive de l'acide isatropique par élimination d'eau et d'oxyde de carbone :

$$C^{36}H^{16}O^{8} = C^{2}O^{2} + H^{2}O^{2} + C^{34}H^{14}O^{4}.$$

L'*acide isatronique* est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; il cristallise dans l'alcool en lamelles nacrées, fusibles à 156-157 degrés. Chauffé au delà de son point de fusion, il se dédouble en acide carbonique et en un carbure qui paraît être l'atronol; l'acide β-isatropique donne le même acide.

Si, dans l'action de l'acide sulfurique sur l'acide isatropique, la température atteint 100 degrés, l'oxyde de carbone est mélangé d'acide sulfureux; si on ne dépasse pas 90 degrés, on obtient par une affusion d'eau un volumineux précipité blanc, peu soluble dans l'eau, soluble dans les carbonates alcalins. La solution alcaline, qui est altérable, est-elle immédiatement versée dans de l'acide chlorhydrique étendu, il se fait un précipité amorphe, qui cristallise en prismes brillants dans un mélange bouillant d'acide acétique et d'eau; c'est l'acide atronylène-sulfonique.

L'*acide atronylène-sulfonique*, $C^{32}H^{12}.S^2O^6$, est à peine soluble dans l'eau, même à l'ébullition; il s'agglutine vers 230 degrés et fond à 258 degrés en se colorant en jaune. La solution alcaline se trouble peu à peu, rapidement à la lumière, en donnant un précipité blanc, qui cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles ayant pour composition $C^{32}H^{10},S^2O^4$. Ce corps, qui fond à 193 degrés, est l'*atronine-sulfone* de Fittig.

L'*α-isatropate de calcium*, $C^{36}H^{14}Ca^2O^8 + 2H^2O^2$, obtenu par double décomposition, est un précipité confusément cristallin, à peine soluble dans l'eau. Il ne perd son eau de cristallisation que vers 200 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{14}Ba^2O^8 + 5Aq$, se dépose à l'évaporation sous forme de croûtes cristallines, fort peu solubles dans l'eau.

L'*éther éthylique*, $2C^4H^4(C^{36}H^{16}O^8)$, obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide, cristallise dans l'alcool absolu en petits cristaux blancs, fusibles à 180-181 degrés (F.).

ACIDE β-ISATROPIQUE.

Il se forme en quantité notable lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps l'acide atropique avec de l'eau. En faisant cristalliser le mélange des deux isomères dans 2 parties d'acide acétique et 1 partie d'eau, l'acide α se dépose; les eaux mères donnent, par une évaporation lente, de gros cristaux d'acide β qu'on peut séparer mécaniquement des croûtes cristallines de l'acide α.

Il cristallise dans l'eau en belles tables quadratiques; dans l'acide acétique, en cristaux octaédriques, durs et brillants, réunis en grands mamelons; dans ce dernier cas, il retient une molécule d'acide acétique, qu'il perd rapidement par efflorescence; repris par l'eau, il se dépose alors en tables brillantes, transparentes, anhydres. Il fond à 206 degrés; chauffé au-dessus de cette température, il commence à se colorer vers 225 degrés et le produit fondu se concrète peu à peu : il s'est alors transformé dans l'acide α. Il est plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'acide acétique que son isomère.

Avec l'acide chromique dissous dans l'acide acétique, il donne de l'acide carbonique, de l'anthraquinon et de l'acide o-benzoyle-benzoïque. Avec l'acide sulfurique, on obtient de l'acide isatronique, comme avec l'acide α.

Le *sel de calcium*, $C^{36}H^{14}Ca^2O^8 + 3H^2O^2$, se prépare en saturant l'acide par l'ammoniaque et en précipitant par le chlorure de calcium. Il se dépose lentement en prismes courts, brillants, groupés en étoiles.

Le *sel de baryum*, préparé à chaud, se précipite en petits prismes brillants.

L'*éther éthylique* n'a été obtenu que sous forme sirupeuse.

IV

ACIDE VINYLBENZOIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^4 = C^4H^2(C^{14}H^6O^4)$.
Atom... $C^9H^8O^2 = C^2H^3.C^6H^4.CO^2H$.

On ne connaît de cet acide que les deux dérivés suivants de substitution, signalés par Zincke et Frölich.

1° ACIDE ORTHOTRICHLOROVINYLBENZOÏQUE.

Équiv... $C^{18}H^5Cl^3O^4$.
Atom... $C^9H^5Cl^3O^2 = CCl^2 : CCl.C^6H^4.CO^2H$.

Le phénylène-dichloro-acétylène carbonyle, $C^{18}H^4Cl^2O^2$, en atomes :

$$C^9H^4Cl^2O^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CCl \end{matrix} \right\rangle C.Cl,$$

traité en solution acétique par le chlore ou par le brome, donne des produits d'addition que les alcalis étendus transforment en acides trichloro et bromo-dichlorovinylbenzoïques.

Le *phénylène tétrachloro-éthylène-carbonyle*, $C^{18}H^4Cl^4O^2$, est en cristaux monocliniques, fusibles à 107-108 degrés, sublimables à une température peu élevée. Avec une lessive faible de soude dans l'alcool, on a la réaction suivante :

$$C^{18}H^4Cl^4O^2 + NaHO^2 = NaCl + C^{18}H^5Cl^3O^4.$$

Cet acide trichloré est en aiguilles incolores, fusibles à 163 degrés, sublimables, très solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{18}H^5Cl^3O^4)$, cristallise en prismes ou en tables fusibles à 68 degrés.

L'acide lui-même, attaqué par l'amalgame de sodium, se convertit en acide o-éthylbenzoïque.

2° ACIDE O-DICHLOROBROMOVINYLBENZOÏQUE.

Équiv... $C^{18}H^5Cl^2BrO^4$.
Atom... $C^9H^5Cl^2BrO^2 = CClBr : CCl.C^6H^4.CO^2H$.

Se prépare comme le précédent, au moyen du phénylène-dibromodichloro-éthylène-carbonyle, corps qui se dépose en cristaux fusibles à 125-126 degrés.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 173-174 degrés, très solubles dans l'alcool. L'amalgame le transforme en acide o-éthylbenzoïque.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{18}H^5Cl^2BrO^4)$, cristallise en prismes ou en tablettes, fusibles à 82 degrés (F. et Z.).

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE CINNAMIQUE ET DE SES ISOMÈRES.

Alexeyeff et Erlenmeyer. — Action de l'hydrogène naissant sur l'acide cinnamique. *Rép. de chim. pure*, IV, 231 (1862).

Barisch. — Acides bromocinnamiques. *Soc. chim.*, XXXV, 116.

Beilstein et Kuhlberg. — Acide nitrocinnamique. *Soc. chim.*, XVII, 326; XVIII, 78.

Bender. — Formation du p-amidostyrol, de l'acide p-coumarique au moyen de l'acide p-cinnamique nitré. *Soc. chim.*, XXXVII, 276.

Bertagnini. — Formation artificielle de l'acide cinnamique. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIX, 376.

Cahours. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide cinnamique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIII, 341.

Chiozza. — Sur les acides angélique et cinnamique : action des alcalis. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIX, 435. — Acide nitrocinnamique anhydre. *Ann. chim. et phys.*, p. 213.

Drewsen. — Sur les dérivés de l'acide p-nitrocinnamique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 439.

Dumas et Péligot. — Sur l'essence de cannelle : acide cinnamique. *Ann. chim. et phys.* [2], LVII, 305.

Fischer et Kuzel. — O-nitrocinnamylacétoacétate d'éthyle. *Soc. chim.*, XL, 230.

Fittig. — Polymérisation de l'acide atropique. *Soc. chim.*, XXXIV, 373.

— Sur l'acide isatropique. *Soc. chim.*, XXXVI, 407.

— Sur la réaction de Perkin. *Soc. chim.*, XLI, 518.

Forrer. — Sur l'acide α-monochlorocinnamique. *Soc. chim.*, XLI, 416.

Friedlander et Machely. — Nitration de l'acide p-nitrocinnamique. *Soc. chim.*, XLVI, 387.

Frölich et Zincke. — Acide o-vinylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLVIII, 753.

Gabriel. — Transformation de l'acide p-nitrocinnamique en acide p-bromocinnamique. *Soc. chim.*, XXXIX, 348.

Gabriel et Herzberg. — Dérivés de substitution de l'acide cinnamique. *Soc. chim.*, XLII, 395.

Gabriel et Meyer. — Dérivés cinnamiques, acide dinitrophénylacétique. *Soc. chim.*, XXXVII, 268.

Gerhardt. — Acide cinnamique anhydre. *Ann. chim. et phys.*, XXXVII, 303.

Glaser. — Dérivés cinnamiques chlorés et bromés. *Soc. chim.*, VIII, 112.

Griess. — Recherches sur les composés diazoïques : acide fluocinnamique. *Soc. chim.*, XLVI, 84.

Haseloff et Roser. — Dérivés isomères de l'acide cinnamique. *Soc. chim.*, XLVIII, 52?.

Herzfeld et Tiemann. — Acide cinnamique. *Soc. chim.*, XXVIII, 304.

Herzog. — Acide cinnamique : cinnamates. *Soc. chim.*, XX, 459.

Jutz. — Sur les acides monochlorocinnamiques. *Soc. chim.*, XXXVIII, 314.

Kast. — Transformation de l'acide atropique en acide atrolactique. *Soc. chim.*, XXXVI, 405.

Kinnicut et Palmer. — Acide α-monobromosuccinique. *Soc. chim.*, XLII, 354.

Kopp (E.). — Acide cinnamique. *Compt. rend. des trav. de chimie*, 198 (1847).

Lazarius et Friedlander. — Nitration de l'acide m-nitrocinnamique, de l'acide o-nitro-o-amido et p-amidocinnamique. *Soc. chim.*, XLVI, 388.

Leukart. — Action de l'acide sulfurique concentré sur les deux acides monobromocinnamiques isomériques. *Soc. chim.*, XXXVII, 511.

Lipp. — Sur les acides p- et o-nitrophényloxyacryliques. *Soc. chim.*, XLVIII, 179.

Lossen. — Recherches sur l'atropine : acide atropique. *Soc. chim.*, III, 216.

Lowe. — Acide cinnamique. *Journ. für prakt. Chem.*, LXV, 188.

Ladenburg. — Synthèse de l'atropine. *Soc. chim.*, XXXIII, 382. Dérivés de l'acide tropique : acide chloratropique, *ibid.*, 384, 385.

Ladenburg et Rugheimer. — Production artificielle de l'acide tropique. *Soc. chim.*, XXXV, 41.

Michael. — Nouvelle synthèse de l'acide cinnamique. *Soc. chim.*, XLI, 656.

MULDER. — Action de l'acide nitrique sur l'acide cinnamique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XVIII, 235.
MÜLLER (C.-L.). — Sur quelques dérivés des acides nitrocinnamiques. *Soc. chim.*, XXXVIII, 137.
OPPERMANN et TIEMANN. — Sur les dérivés nitrés de l'acide cinnamique et sur les acides amidocinnamiques qui en dérivent. *Soc. chim.*, XXXVI, 401.
PERKIN. — Formation de la coumarine, de l'acide cinnamique et autres acides aromatiques qui en dérivent. *Soc. chim.*, XXIX, 32.
PIRIA. — Sur l'acide cinnamique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, C, 104.
PLÖCHL. — Constitution des acides cinnamiques halogénés. *Soc. chim.*, XXXIX, 175.
SALOMONSON. — Synthèse de l'acide nitrophénylparaconique. *Soc. chim.*, XLVI, 622.
SCHARLING. — Recherches sur les baumes : acide cinnamique du styrax liquide. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVII, 386.
SCHIFF (H.). — Sur la synthèse de l'acide cinnamique. *Soc. chim.*, XIV, 317.
SCHIFF (R.). — Formation de l'acide cinnamique. *Soc. chim.*, XXXII, 631.
SCHMIDT. — Action du brome sur l'acide cinnamique. *Bull. Soc. chim.*, V, 371 (1863).
SIMON. — Analyse du styrax liquide. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXI, 265.
SLOCUM. — Synthèse de l'acide cinnamique et de l'acide phénylangélique. *Soc. chim.*, XLV, 376.
SPIEGEL. — Synthèse de l'acide atropique. *Soc. chim.*, XXXVII, 64.
STENHOUSE. — Sur l'acide cinnamique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LV, 1 ; XVII, 19
SWARTS. — Synthèse de l'acide cinnamique au moyen du styrol monobromé. *Soc. chim.*, VI, 61.

II

ACIDES $C^{20}H^{10}O^4$.

I

ACIDE PHÉNYLCROTONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^4 = C^{18}H^7(C^2H^3)O^4 = C^8H^5(C^{12}H^5)O^4 = C^{12}H^4(C^8H^6O^4)$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^2 = C^6H^5.CH : C(CH^3).CO^2H$.

Syn. — *Acide phénylméthacrylique, Acide α-méthylcinnamique, Acide α-benzalpropionique.*

Il a été obtenu par Perkin, en 1877, au moyen d'un mélange d'essence d'amandes amères et d'aldéhyde propionique, en présence du propionate ou de l'acétate de sodium. Slocum chauffe à 100 degrés le benzylal avec de l'anhydride acétique et du propionate de sodium. Stuart chauffe à 200 degrés un mélange de propionate sodique, de benzylal et d'acide acétique; ou encore, abandonne à la température ordinaire du benzylal, de l'anhydride acétique et de l'isosuccinate de sodium :

$$C^{14}H^6O^2 + C^8H^4Na^2O^8 = C^2Na^2O^6 + C^{20}H^{10}O^4.$$

On l'obtient encore en oxydant par l'oxyde d'argent l'aldéhyde correspondant, qu'on prépare en abandonnant pendant vingt-quatre heures un mélange de 100 parties de benzylal dissous dans 6 litres d'eau, 58 parties de propionaldéhyde et 70 parties de lessive de soude à 10 pour 100 (Miller et Kinkelin); en faisant réagir le sodium sur le propionate de benzyle, les autres produits de la réaction étant du phénylbutyrate de benzyle, de l'acide propionique, du toluène, etc.

Pour le préparer, on chauffe à 150-180 degrés un mélange d'aldéhyde benzoïque, d'anhydride propionique et d'acétate de sodium sec; on enlève par distillation l'excès d'aldéhyde, on dissout le résidu dans le carbonate sodique et on précipite par l'acide chlorhydrique; on le purifie par cristallisation dans l'alcool (Perkin). Conrad et Bischoff chauffent le mélange à 130 degrés pendant trente heures dans un vase ouvert. Le rendement, dans ces conditions, est de 75 pour 100 de la quantité théorique (Edeleano).

Erdmann le prépare en faisant réagir le chlorure de benzylène, $C^{14}H^6Cl^2$ (une molécule), sur le propionate de sodium sec et en excès (quatre molécules); on chauffe à 150 degrés pendant huit à dix heures, autant que possible à l'abri de l'air. On distille le produit de la réaction dans un courant de vapeur d'eau, afin d'enlever l'acide propionique libre; on neutralise le résidu par le carbonate sodique, on précipite le sel de sodium par le chlorure de baryum, et, après avoir

décomposé le phénylcrotonate de baryum, on fait cristalliser l'acide libre dans l'alcool faible ou dans un mélange de chloroforme et de ligroïne.

Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles (P.); dans l'alcool aqueux, en prismes courts, monocliniques (?); dans la ligroïne et le chloroforme, en longues aiguilles à éclat adamantin. Il est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux obliques, transparents (P.), dans la benzine, le sulfure de carbone et l'éther. Il fond à 78 degrés (C. et B.), à 82 degrés (P.), bout à 288 degrés (C. et B.).

Il se combine directement au brome pour donner le produit d'addition $C^{20}H^{10}Br^2O^4$, qui fond à 135 degrés.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu (40 centimètres cubes d'acide sulfurique pour 60 centimètres cubes d'eau), il ne se forme pas d'acide distyrénique, mais un carbure aromatique, le *méthronol*, $C^{36}H^{20}$, qui distille à 322 degrés :

$$2C^{20}H^{10}O^4 = 2C^2O^4 + C^{36}H^{20}.$$

Ce carbure, qui présente beaucoup d'analogies avec l'atronol de Fittig, peut être envisagé comme une phényldiméthyltétrahydronaphtaline, ayant pour formule atomique :

$$C^{18}H^{20} = C^6H^4 \begin{cases} CH(C^6H^5).CH.CH^3 \\ CH^2 \quad - \quad CH.CH^3. \end{cases}$$

Traité par l'amalgame de sodium, l'acide phénylcrotonique se convertit en acide phénylisobutyrique, en fixant une molécule d'hydrogène (Edeleano).

Les phénylcrotonates solubles cristallisent aisément.

Le *sel de baryum*, $2C^{20}H^9BaO^4 + 5Aq$, cristallise en lamelles peu solubles dans l'eau froide (C. et H.). Perkin l'a obtenu par le refroidissement d'une solution aqueuse en beaux cristaux groupés en feuilles de fougères, ne retenant qu'une molécule d'eau de cristallisation. Suivant Stuart, lorsqu'il cristallise très lentement, il renferme deux molécules d'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^9AgO^4$, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles ou en prismes; il est fort peu soluble, car l'eau, à la température de l'ébullition, n'en dissout que 0,374 (C. et B.).

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{20}H^{10}O^4)$, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 39 degrés, bouillant à 254 degrés (Edeleano).

L'*amide*, $C^{20}H^9(AzH^2)O^4$, cristallise dans l'eau en lamelles prismatiques, fusibles à 128 degrés, solubles dans l'éther et dans l'alcool, surtout à chaud (E.).

ACIDE α-MÉTHYL-β-CHLOROCINNAMIQUE.

Équiv... $C^{20}H^9ClO^4$.
Atom... $C^{10}H^9ClO^2 = C^6H^5.CCl : C(CH^3).CO^2H$.

Obtenu par Perkin et Calman à l'état d'éther, en attaquant l'éther méthylbenzoylique par l'oxychlorure de phosphore.

Il cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 116 degrés; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine, peu soluble dans la ligroïne froide.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{8}ClAgO^{4}$, est sous forme d'une poudre incolore (1).

ACIDES NITROPHÉNYLMÉTHACRYLIQUES.

Équiv... $C^{20}H^{9}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{9}(AzO^{2})O^{2} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).C^{3}H^{4}.CO^{2}H$.

1° *Acide orthonitré.*

($CO^{2}H : AzO^{2} = 1.2$).

Il est plus avantageux de nitrer l'éther méthylique de l'acide phénylméthylacrylique que l'acide libre. On ajoute peu à peu 5 parties d'éther dans 15 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,52; on verse le mélange dans l'eau glacée et on dissout le précipité dans trente-trois fois son poids d'alcool chaud à 90 degrés. Par le refroidissement, le dérivé *para* se dépose en premier lieu. Le liquide filtré est évaporé et le résidu est repris par la ligroïne chaude; on évapore, on ajoute au résidu 4 parties d'eau, puis, avec précaution, 7 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'acide acétique; on chauffe modérément au bain-marie et on précipite finalement par l'eau. L'acide o-nitré fond à 164-165 degrés; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, fort peu dans la ligroïne et dans la benzine.

Le permanganate de potassium l'oxyde avec production d'acide o-nitrobenzoïque.

2° *Acide paranitré.*

On le retire de son éther méthylique en l'additionnant de 3 parties d'eau et 9 parties d'acide sulfurique; on chauffe au bain-marie et on précipite par l'eau.

Il cristallise dans l'acide acétique en prismes fusibles à 208 degrés; il est à peine soluble à froid dans les dissolvants, assez soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique glacial.

Le permanganate le convertit en acide p-nitrobenzoïque.

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}[C^{20}H^{9}(AzO^{4})O^{4}]$, cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 115 degrés.

(1) Perkin et Calman, *Journ. of the Chem. Soc. London*, XLIX, 157.

II

ACIDE PHÉNYLISOCROTONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^4 = C^8H^5(C^{12}H^5)O^4 = C^{12}H^4(C^8H^6O^4)$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^2 = C^6H^5.CH : CH.CH^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide β-benzalpropionique.*

Il a été obtenu par Perkin, en 1877, au moyen d'un mélange d'essence d'amandes amères, d'anhydride succinique et de succinate de sodium.

Pour le préparer, Jayne chauffe à 125-130 degrés, pendant quatre heures, un mélange équimoléculaire de succinate de sodium et de benzylal, en présence de l'anhydride acétique, l'emploi de ce dernier étant plus avantageux que l'anhydride succinique. On reprend par l'eau le produit de la réaction, on agite la solution acide avec de l'éther, puis la solution éthérée avec de la soude. La solution aqueuse alcaline donne par l'acide chlorhydrique un abondant précipité, formé par un mélange d'acides isophénylcrotonique et phénylparaconique; la séparation est facile, car le premier est seul soluble dans le sulfure de carbone. Le résidu, chauffé graduellement, commence à se décomposer vers 150 degrés, et donne, par perte d'acide carbonique, une nouvelle quantité d'acide isophénylcrotonique :

$$C^{22}H^{10}O^8 = C^2O^4 + C^{20}H^{10}O^4.$$

On traite le produit de la distillation par une lessive de soude, on agite avec l'éther pour enlever un peu de phénylbutyrolactone, et on précipite la solution sodique par l'acide chlorhydrique. On fait cristalliser le précipité dans le sulfure de carbone (Erdmann).

L'acide phénylisocrotonique cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles, à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, et ce dernier véhicule est son meilleur dissolvant; il l'abandonne par évaporation en beaux cristaux prismatiques. Il fond à 84 degrés (P.), à 86 degrés (J.), et distille, presque sans décomposition, à 302 degrés (J.).

Il s'unit directement au brome; avec l'acide bromhydrique, il donne un produit d'addition $C^{20}H^{11}BrO^4$, l'*acide phénylbromobutyrique*, qui fond à 69 degrés et qui perd facilement de l'acide bromhydrique pour laisser une huile insoluble dans la soude. Une courte ébullition avec l'eau, ou l'addition de carbonate sodique, transforme ce corps en *phénylbutyrolactone*, $C^{20}H^{10}O^6$.

Lorsqu'on le chauffe pendant quelques minutes avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, il fournit l'isomère de l'acide phényloxybutyrique; mais, par une ébullition prolongée, on obtient l'acide $C^{40}H^{20}O^8$. L'acide nitrique concentré engendre le phénylnitro-éthylène, $C^{16}H^7(AzO^4)$, en atomes :

$$C^8H^7(AzO^2) = C^6H^5.CH : CH(AzO^2).$$

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition sèche l'acide isophénylcrotonique pendant dix minutes environ, on observe un dégagement d'eau ; en traitant la masse par la soude caustique, en enlevant par l'éther les impuretés et en faisant passer dans la liqueur alcaline un courant d'acide carbonique, l'éther s'empare d'un corps qui présente tous les caractères de l'α-naphtol $C^{20}H^{8}O^{2}$. Fittig et Erdmann représentent la formation de ce phénol par les schémas suivants :

```
      CH     CH                              CH      CH
    //   \  /   \                          //   \  /   \\
  HC       C     CH                      CH       C       CH
  |        ||                            |        ||      |
  HC       CH    CH²  — H²O  =           CH       C       CH
    \\    /      |                         \    /   \   //
      CH         CO²H                        CH       C.OH.
```

L'*isophénylcrotonate de baryum*, $C^{20}H^{9}BaO^{4} + 3\,Aq$, se dépose dans l'eau en cristaux volumineux.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{9}CaO^{4} + 3\,Aq$, se dépose dans l'eau sous forme d'une masse gommeuse ; mais, par une évaporation lente, on peut l'obtenir en longues aiguilles, très solubles dans l'eau, groupées en feuilles de fougère. Si on cherche à le déshydrater, il se décompose au voisinage de 100 degrés environ (J.).

Le polymère $(C^{20}H^{10}O^{4})^{n}$, qui a probablement pour formule $C^{40}H^{20}O^{8}$, prend naissance, comme on l'a vu plus haut, lorsqu'on fait bouillir pendant douze heures 10 parties d'acide isophénylcrotonique avec 40 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique :

$$2\,C^{20}H^{10}O^{4} = C^{40}H^{20}O^{8}.$$

Une autre portion se convertit en phénylbutyrolactone ; la même réaction a lieu en partant de l'acide phénylparaconique.

Ce polymère cristallise dans l'acétone en petites aiguilles, fusibles à 179 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et l'éther. Il se combine aisément avec le brome. Le *sel de calcium*, qui est très soluble dans l'eau, est amorphe. Le *sel d'argent* est un précipité jaunâtre, peu soluble dans l'eau froide.

Acide phényl-α-anilidocrotonique.

Équiv... $C^{32}H^{15}AzO^{4}$.
Atom... $C^{16}H^{15}AzO^{2} = C^{6}H^{5}.CH : CH.CH(AzH.C^{6}H^{5}).CO^{2}H$.

Lorsqu'on chauffe le nitrile de l'acide phényl-α-oxycrotonique avec de l'aniline en solution alcoolique, il se sépare par le refroidissement un corps qui cristallise dans l'alcool et qui fond à 130 degrés. Ce corps, qui est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, l'éther et le chloroforme, est le nitrate de l'acide phényl-α-anilidocrotonique. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en se transformant dans l'acide correspondant ; en faisant bouillir ce dernier avec de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient l'acide libre, qui se précipite en neutralisant avec précaution la liqueur refroidie par l'ammoniaque.

Le précipité, soigneusement lavé à l'eau, est dissous dans l'ammoniaque et précipité de nouveau par l'acide chlorhydrique étendu (Peine).

Il cristallise dans la benzine en aiguilles microscopiques, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu solubles dans la benzine, insolubles dans l'eau et dans la ligroïne; il se dissout bien dans les acides, ainsi que dans les alcalis, avec lesquels il donne des sels. Il fond à 154 degrés (P.).

III

ACIDE PARAPROPÉNYLBENZOIQUE.

Equiv... $C^{20}H^{10}O^4 = C^{14}H^5(C^6H^5)O^4 = C^6H^4(C^{14}H^6O^4)$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^2 = CH^2 : C(CH^3).C^6H^4.CO^2H$.

On l'obtient en chauffant pendant trois ou quatre heures au bain-marie l'acide oxypropylbenzoïque, $C^{10}H^{12}O^6$, avec de l'acide chlorhydrique fumant, additionné de 2 parties d'eau (1).

Il cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles satinées, à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 160-161 degrés.

Traité par l'amalgame de sodium, il absorbe une molécule d'hydrogène et se transforme en acide cuminique ordinaire. Il absorbe directement le brome.

Le *sel d'ammonium*, $C^{20}H^9(AzH^4)O^4$, cristallise en grandes lamelles transparentes, très solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^9BaO^4 + Aq$, est en lamelles peu solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{20}H^9CuO^4 + 7\,Aq$, se présente sous forme d'un précipité amorphe, bleu clair, insoluble dans l'eau, même à chaud.

Le *sel d'argent* est anhydre. C'est un précipité amorphe, insoluble dans l'eau.

L'*acide allylphénylformique*, $C^{20}H^{10}O^4$, de Czumpelik, paraît être identique avec l'acide précédent. Il a été obtenu en chauffant l'acide bromopropylphénylformique, résultant de l'action du brome à chaud sur l'acide cuminique (2). Ces deux acides seraient alors représentés par le schéma suivant :

C.CO²H
HC CH
HC CH
C.C<CH²/CH³

FIG. 42.

Il dériverait alors directement de l'acide p-cuminique, par perte d'une molécule d'hydrogène :

$$C^{20}H^{12}O^4 - H^2 = C^{20}H^{10}O^4.$$

(1) R. Meyer et Rosicki, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXIX, 270.
(2) Czumpelik, *Deuts. chem. Gesellsch.*, III, 480.

Acide m-nitropropénylbenzoïque.

Équiv... $C^{20}H^9(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{40}H^9(AzO^2)O^2 = CH^2 : C(CH^3).C^6H^3(AzO^2).CO^2H$.

$(CO^2H : AzO^2 : C(CH^3) = 1.3.4)$.

Il a été préparé par Widmann en faisant bouillir l'acide nitro-oxypropylbenzoïque avec de l'acide chlorhydrique de 1,10 de densité ; on arrive au même résultat en dissolvant l'acide dans l'acide sulfurique et en précipitant par l'eau.

Il cristallise dans l'alcool en courtes aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide sulfurique concentré, qui ne l'attaque pas même à chaud. Il fond à 154-155 degrés.

Il s'unit directement au chlore et au brome. Distillé avec 7 parties de chaux, il fournit une petite quantité d'*indol* :

$$C^{20}H^9(AzO^4)O^4 + 2CaO = C^2Ca^2O^6 + H^2O^2 + C^2O^2 + C^{16}H^7Az.$$

Le *sel d'ammonium*, $C^{20}H^8(AzO^4)(AzH^4)O^4$, cristallise en fines aiguilles.

Le *sel de baryum*, $2\,C^{20}H^8Ba(AzO^4)O^4 + 5Aq$, qui cristallise en aiguilles, exige 225 parties d'eau pour se dissoudre, à une température de 18 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^8Ca(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, est en fines aiguilles, qui se dissolvent dans 180 parties d'eau à 16 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^{20}H^8Cu(AzO^4)O^4 + Aq$, est une poudre brune.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^8Ag(AzO^4)O^4$, est un sel anhydre, que l'eau bouillante abandonne par le refroidissement en fines aiguilles, à peine solubles dans l'eau froide (W.).

IV

ACIDE ISOPROPÉNYLBENZOIQUE.

Équiv... $(C^{20}H^{10}O^4)^n$.
Atom... $(C^{10}H^{10}O^2)^n$.

Il prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide propénylbenzoïque avec de l'acide chlorhydrique concentré ; il se forme également, avec un peu d'acide propénylbenzoïque, lorsqu'on traite dans les mêmes conditions l'acide p-oxypropylbenzoïque (Meyer et Rosicki).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques, fusibles à 255-260 degrés ; il ne peut être sublimé. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, ce qui permet de le séparer de son isomère.

L'amalgame de sodium n'a pas d'action sur lui. Il absorbe lentement le brome ; l'acide iodhydrique et le phosphore, vers 160 degrés, le transforment en acide cuminique ordinaire.

Le *sel d'ammonium*, $[C^{20}H^{9}(AzH^{4})O^{4}]^{n} + Aq$, cristallise en agrégations sphéroïdales, formées de petits prismes peu solubles dans l'eau.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont des poudres cristallines, qui retiennent de l'eau de cristallisation.

Le *sel de cuivre* est un précipité bleu clair.

Le *sel d'argent* est une masse anhydre, confusément cristalline, insoluble dans l'eau.

L'*éther méthylique*, $[C^{2}H^{2}(C^{20}H^{10}O^{4})]^{n}$, qui bout à 83 degrés, ne peut être distillé sans décomposition (M. et R.).

V

ACIDE MÉTAMÉTHYLCINNAMIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{4} = C^{18}H^{7}(C^{2}H^{3})O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.CH : CH.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : CH^{3} = 1.3)$.

Il a été préparé par Bornemann en faisant bouillir doucement 4 parties d'aldéhyde m-toluique avec 3 parties d'acétate de sodium sec et 10 parties d'anhydride acétique. Après six heures d'action, on verse le produit de la réaction dans de l'acide sulfurique étendu, on épuise avec de l'éther, on agite la solution éthérée avec du carbonate de sodium, et on remet l'acide en liberté au moyen d'un acide. On le purifie en passant par le sel de calcium.

W. Muller prend pour point de départ le m-xylène bouillant à 139°,8; il le transforme en bromure de m-xylyle, bouillant à 212-214 degrés, en faisant arriver des vapeurs de brome au contact du carbure, maintenu en ébullition à la lumière diffuse. Après avoir lavé à la soude et à l'eau le produit de la réaction, on épuise par l'éther, on évapore et on distille de manière à recueillir ce qui passe de 200 à 228 degrés. 30 grammes de ce produit sont bouillis pendant douze heures avec 35 grammes d'azotate de plomb et 250 grammes d'eau; on épuise par l'éther, on évapore et on traite l'huile distillée par le bisulfite de sodium récemment préparé et bien refroidi. On régénère par le carbonate sodique l'aldéhyde m-toluique, qu'on transforme, comme ci-dessus, en acide méthylcinnamique par le procédé de Perkin.

L'acide m-méthylcinnamique cristallise dans l'eau en aiguilles minces, soyeuses, fusibles à 107°,5 (M.), à 110-111 degrés (B.); il est volatil sans décomposition et peut être distillé dans un courant de vapeur d'eau. Il est peu soluble dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme.

Oxydé par le permanganate en solution alcaline, il fournit l'acide m-toluique, fusible à 105-106 degrés; si on n'emploie que 2,5 parties de permanganate pour 1 partie d'acide, on obtient de l'aldéhyde m-toluylique.

Saturé avec l'ammoniaque, il fournit une solution aqueuse, qui donne avec le perchlorure de fer un précipité jaune, insoluble dans l'eau bouillante.

Les *sels de baryum* et *d'argent* sont des précipités blancs, à peine solubles dans l'eau; le dernier cependant, obtenu par précipitation, est un précipité caillebotté, cristallisable dans l'eau bouillante (B.).

Les sels de *cuivre*, de *zinc*, de *plomb*, sont des précipités également peu solubles.

VI

ACIDE MÉTHYLATROPIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{2} = CH^{3}.CH : C(C^{6}H^{5}).CO^{2}H$.

Pour le préparer, Ogliarolo chauffe pendant cinquante heures, au réfrigérant ascendant, 52 parties d'α-toluylate de sodium, 20 parties de paraldéhyde et 100 parties d'anhydride acétique. Le produit de la réaction est traité par l'eau bouillante, on laisse refroidir et on filtre. Le résidu est dissous dans une lessive de soude, et le soluté est agité avec de l'éther; acidifiée par l'acide chlorhydrique, la liqueur alcaline fournit un précipité blanc, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'acide méthylatropique, ainsi obtenu, cristallise dans l'eau en petits prismes fusibles à 135 degrés, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans les dissolvants usuels.

Il est probable qu'en remplaçant le paraldéhyde par le trioxyméthylène, on obtiendrait l'acide atropique.

VII

ACIDE O-HYDRINDONAPHTÈNE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{4}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{2} = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CH^{2}\\CH^{2}\end{matrix}\right\rangle CH.CO^{2}H$.

Il a été obtenu par Baeyer et Perkin jeune en soumettant à la distillation l'acide o-hydrindonaphtène-dicarbonique (1) :

$$C^{22}H^{10}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{20}H^{10}O^{4}.$$

Pour le préparer, Scherks ajoute à une dissolution tiède de 2 parties de sodium et 8 parties d'alcool absolu, 3 parties d'éther anhydre, 1 partie d'éther acéto-acétique et 1 partie de bromure de xylylène, $C^{16}H^{8}Br^{2}$ (ω_2-dibromo-o-xylol), dissous dans cinq fois son poids d'éther pur. La réaction s'effectue lentement, sans dégagement notable de chaleur. Après un repos de quelques heures, on

(1) *Deuts. chem. Gesellsch.*, XVII, 125.

distille l'éther et on saponifie par la potasse alcoolique en chauffant pendant une heure au bain-marie. On évapore l'alcool, on reprend par l'eau, on filtre et on précipite par l'acide sulfurique étendu. On purifie le précipité par cristallisation dans l'eau bouillante. Le rendement est de 50 à 60 pour 100 de la quantité théorique.

Il cristallise dans l'eau chaude en aiguilles fusibles à 130 degrés, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 120 parties d'eau bouillante; il distille sans décomposition.

Oxydé parune dissolution concentrée de permanganate, en présen ce d'un grand excès de soude caustique, il donne un acide cristallisable, $C^{18}H^{6}O^{10}$, qui paraît identique avec le corps obtenu par Zincke et Brener, en oxydant l'oxyquinon de l'alcool styrolénique. En tout cas, cet acide, qui fond à 138-140 degrés, se transforme en anhydride phtalique.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE PHÉNYLCROTONIQUE ET DE SES ISOMÈRES.

Bornemann. — Dérivés de l'aldéhyde m-toluique : acide m-méthylcinnamique. *Soc. chim.*, XLIV, 288.

Conrad et Hodgkinson. — Synthèses d'acides gras aromatiques : acide m-méthylcinnamique. *Soc. chim.*, XXXII, 205.

Edeleano. — Sur quelques dérivés de l'acide phénylméthylacrylique et de l'acide phénylisobutyrique. *Soc. chim.*, XLVII, 987.

Erdmann. — Action de l'acide sulfurique sur les deux acides phénylcrotoniques. *Soc. chim.*, XLV, 450.

Fittig et Erdmann. — Transformation de l'acide isophénylcrotonique en α-naphtol. *Soc. chim.*, XXXIX, 480.

Jayne. — Acide phénylisocrotonique. *Soc. chim.*, XL, 127.

Kinkelin et Miller. — Nouvelle série de dérivés de la quinoléine : acide phénylcrotonique. *Soc. chim.*, XLVI, 454.

Muller. — Acide métaméthylcinnamique et dérivés. *Soc. chim.*, XLVIII, 530.

Ogliarolo. — Synthèse de l'acide méthylatropique. *Soc. chim.*, XLVII, 596.

Peine. — Acide phényl-α-anilido-isocrotonique. *Deuts. chem. Gesellsch.*, XVII, 2116.

Perkin. — Sur la formation d'acides aromatiques. *Soc. chim.*, XXIX, 32.

Perkin et Baeyer. — Dérivés de l'hydrindonaphtène. *Soc. chim.*, XLII, 519.

Scherks. — Sur l'acide hydrindonaphtaline carbonique. *Soc. chim.*, XLV, 619.

Stuart. — Action des aldéhydes sur l'acide malonique. *Journ. of the chem. Soc. London*, XLIII, 404; *Soc. chim.*, XLVIII, 177.

Widmann. — Acide m-nitropropénylbenzoïque. *Deuts. chem. Gesellsch.*, XV, 2551.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^4$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I

ACIDES $C^{22}H^{12}O^4$.

I. — Acide phénylangélique.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^4 = C^{10}H^7(C^{12}H^5)O^4 = C^{12}H^4(C^{10}H^8O^4)$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^2 = C^6H^5.CH : C(C^2H^5).CO^2H$.

On a vu que Bertagnini a fait la synthèse de l'acide cinnamique au moyen du chlorure d'acétyle et de l'essence d'amandes amères. En remplaçant le chlorure acétique par ses homologues, on doit réaliser la synthèse des homologues de l'acide cinnamique. C'est en effet ce que l'expérience confirme.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure butyrique, $C^8H^7ClO^2$, sur le benzylal, vers 130 degrés, on obtient un acide incolore, cristallisable, qu'on purifie en passant par le sel de baryum ou de calcium. Il présente avec l'acide cinnamique les mêmes relations que l'acide angélique avec l'acide acrylique, d'où le nom d'acide phénylangélique :

$$C^{14}H^6O^2 + C^8H^7ClO^2 = HCl + C^{22}H^{12}O^4.$$

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles, peu solubles à froid, assez solubles dans l'eau bouillante ; il fond à 81 degrés et se volatilise dans la vapeur d'eau. Il est très soluble dans l'alcool et dans la ligroïne. Le mélange chromique donne de l'essence d'amandes amères et de l'acide benzoïque.

Les *phénylangélates de baryum* et *de calcium* cristallisent en aiguilles incolores, groupées en feuilles de fougère, peu solubles dans l'eau froide. Le chlorure ferrique produit dans leurs solutés un précipité jaune clair.

La réaction précédente ne donne qu'un faible rendement, la majeure partie du benzylal se transformant en une masse résinoïde brune, insoluble dans le carbonate sodique (Fittig et Bieber).

L'acide obtenu accessoirement par Conrad et Hodgkinson, en faisant réagir le sodium sur le butyrate de benzyle, paraît être identique avec le précédent. Il fond à 82 degrés ; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone.

Un troisième acide phénylangélique a été préparé par Perkin en chauffant à 180 degrés l'essence d'amandes amères avec un mélange d'anhydride butyrique et de butyrate de sodium. Il est très soluble dans l'alcool, qui l'aban-

donne en petites aiguilles blanches ou en cristaux plus volumineux et transparents. Il est peu soluble dans l'eau et fond à 104 degrés (P.).

Le *chlorure phénylangélique*, $C^{22}H^{11}ClO^2$, est une huile jaune pâle, qu'on obtient en faisant réagir sur l'acide, à 140 degrés, le perchlorure de phosphore. Il se transforme en éther par l'action de l'alcool; avec l'ammoniaque il se convertit en *phénylangélamide*, $C^{22}H^{11}(AzH^2)O^2$, corps qui cristallise en beaux cristaux prismatiques, fusibles à 128 degrés (P.).

Suivant Fittig, lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant soixante heures, un mélange d'aldéhyde benzoïque, de butyrate de sodium et d'anhydride acétique, il se produit de l'acide phénylangélique, sans acide cinnamique; au contraire, si on porte la température à 250 degrés, il se forme surtout de l'acide cinnamique, avec une faible quantité d'acide angélique. D'après Slocum, il est préférable, comme rendement, de substituer l'anhydride acétique à l'anhydride butyrique.

II. — Acide cinnaménylpropionique.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^4$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^2 = C^6H^5.CH : CH.CH^2\ CH^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide hydrocinnaménylacrylique.*

Obtenu par Perkin en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'acide cinnaménylacrylique :

$$C^{22}H^{10}O^4 + H^2 = C^{22}H^{12}O^4.$$

Sa solution éthérée l'abandonne sous forme d'un liquide oléagineux. C'est encore un acide incomplet, car il se combine à l'acide bromhydrique, dès la température ordinaire. Toutefois, il résiste à l'amalgame de sodium, et l'acide iodhydrique seul le convertit en acide phényléthylpropionique ou éthylbenzylacétique de Baeyer et Jackson.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{11}AgO^4$, est un précipité blanc, floconneux.

III. — Acide α-méthylhydrindonaphtène-β-carbonique.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^4$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH(CH^3) \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle CH.CO^2H.$

Syn. — *Acide γ-méthylhydrindène-β-carbonique.*

Lorsqu'on chauffe l'éther benzylacétique avec six fois son poids d'acide sulfurique concentré, et qu'on verse le tout dans l'eau, on obtient l'*acide α-méthylindonaphtène-β-carbonique*, $C^{22}H^{10}O^4$, en atomes :

$$C^{11}H^{10}O^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C.CH^3(\gamma) \\ \geqslant C.CO^2H(\beta). \\ CH^2(\alpha) \end{matrix} \right.$$

Sous l'influence de l'amalgame de sodium, cet acide fixe une molécule d'hydrogène et se convertit en acide α-méthylhydrindonaphtène-β-carbonique (Roser).

Pour le préparer, on fait réagir l'amalgame de sodium sur une solution alcaline bouillante d'acide méthylindène-carbonique ; on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles.

Il fond à 80 degrés et distille sans décomposition à 300-310 degrés ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{11}BaO^4 + 2H^2O^2$, cristallise dans l'alcool en aiguilles.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{11}AgO^4$, est une poudre anhydre, cristalline (R.).

Traité en suspension par du brome, dissous dans du chloroforme, il dégage à l'évaporation de l'acide bromhydrique et on obtient un acide cristallisable, fondant à 245 degrés, sans doute l'acide γ-méthyl-γ-bromo-indonaphtène-β-carbonique, $C^{22}H^9BrO^4$, en atomes :

$$C^{11}H^9BrO^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CBr.CH^3(\alpha) \\ \geqslant C.CO^2H(\beta). \\ CH(\gamma) \end{array} \right.$$

L'indonaphtène ayant pour formule atomique :

$$C^9H^8 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2(\alpha) \\ \geqslant CH(\beta). \\ CH(\gamma) \end{array} \right.$$

Roser admet que les acides substitués en position β par le reste d'un hydrocarbure aromatique, ainsi que les acétones, les aldéhydes et les alcools, sont susceptibles d'être transformés en dérivés de l'indonaphtène.

IV. — Acide de Penfield.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^4$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^2 = C^6H^5.CH : CH.CH(CH^3).CO^2H(?)$.

L'*acide phénylhomoparaconique*, $C^{24}H^{12}O^8$, obtenu au moyen de l'aldéhyde benzoïque, du pyrotartrate sodique et de l'anhydride acétique, se combine directement avec l'acide bromhydrique saturé à zéro, pour engendrer un acide bromé, $C^{24}H^{13}BrO^8$, qui cristallise dans la benzine en petits cristaux, fusibles à 149 degrés. Lorsqu'on chauffe doucement cet acide bromé avec de l'eau, il laisse dégager de l'acide carbonique et on obtient finalement un acide ayant pour formule $C^{22}H^{12}O^4$:

$$C^{24}H^{13}BrO^4 = C^2O^4 + HBr + C^{22}H^{12}O^4.$$

L'étude de cet acide reste à faire (Penfield).

II

ACIDES $C^{24}H^{14}O^4$.

I. — Acide cuménylacrylique.

Equiv... $C^{24}H^{14}O^4 = C^6H^3(C^{18}H^{11})O^4 = C^{18}H^{10}(C^6H^4O^4)$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^2 = (CH^3)^2.CH.C^6H^4.CH : CH.CO^2H$.

Syn. — *Acide cuminalacétique, Acide isopropylphénylacrylique.*

Il a été découvert par Perkin en chauffant, à 175 degrés, l'aldéhyde cuminique de l'essence de cumin avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium :

$$C^{20}H^{12}O^2 + C^4H^4O^4 = H^2O^2 + C^{24}H^{14}O^4.$$

Einhorn et Hess chauffent au bain-marie, pendant vingt-quatre heures, l'aldéhyde cuminique avec son poids d'anhydride acétique et moitié moins d'acétate de sodium, de manière à maintenir la masse en ébullition constante ; on verse le tout dans l'eau et on fait bouillir, après avoir ajouté un excès de carbonate sodique. Une portion de l'aldéhyde non attaqué, ainsi que des produits de décomposition, se sépare sous forme d'une huile brune ; une autre partie est enlevée par l'éther. On précipite alors par un acide minéral, on lave le précipité à l'eau et on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Widmann a modifié ce procédé ainsi qu'il suit : à 1 partie d'aldéhyde cuminique, on ajoute 1 partie d'acétate de sodium et 1,5 partie d'anhydride acétique ; on ajoute de la benzine comme dissolvant et on chauffe seulement pendant dix heures environ. Dans cette préparation, il se forme de la diacétyle-hydrocuminoïne, $C^{48}H^{30}O^8$, fusible à 144 degrés, que la potasse alcoolique transforme à l'ébullition en hydrocuminoïne (W.).

L'acide cuménylacrylique cristallise en belles aiguilles, d'apparence clinorhombique, peu solubles dans l'eau, même bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique chaud. Il fond à 157-158 degrés en un liquide clair, qui cristallise par le refroidissement (P.) ; à une température plus élevée, il dégage de l'acide carbonique.

L'amalgame de sodium le transforme en acide cuménylpropionique, $C^{24}H^{16}O^4$; avec le brome, il engendre un dibromure, $C^{24}H^{14}Br^2O^4$, qui fond à 190 degrés, peu soluble dans la benzine (W.). Avec l'acide nitrique fumant, on obtient trois dérivés : les acides p-cinnamique, orthonitrocuménylacrylique et o-nitro-p-propylcinnamique, désigné d'abord sous le nom d'acide cuménylnitroacrylique.

Le *cuménylacrylate d'ammonium* est une masse cristalline, asbestoïde, peu soluble dans l'eau.

Le *sel de sodium* est sous forme d'une masse blanche, confusément cristalline, peu soluble dans l'eau, précipitable par le chlorure de sodium.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^{13}CaO^4$, est un précipité cristallin, volumineux, qu'on prépare par double décomposition. Vers 100 degrés, il absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en sel calcique d'un nouvel acide, l'acide oxycuménylacrylique, $C^{24}H^{14}O^6$.

Le *sel de baryum* est un précipité blanc, qui s'agglutine par l'ébullition avec l'eau, une petite quantité entrant en dissolution.

Le *sel de strontium*, $C^{24}H^{13}StO^4 + H^2O^2$, est sous forme d'une poudre blanche, peu soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert.

Le *sel ferrique* est un précipité volumineux, brun.

Le *sel d'argent* forme un précipité volumineux, composé d'aiguilles microscopiques, très électriques après dessiccation.

Le *chlorure cuménylacrylique*, $C^{24}H^{13}ClO^2$, qu'on prépare en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide libre, est une masse cristalline, fusible vers 250 degrés, décomposable par l'eau, l'alcool et l'ammoniaque, à la manière des chlorures acides.

Le *cuménylacrylamide*, $C^{24}H^{13}(AzH^2)O^4$, cristallise dans l'alcool en lamelles satinées, à peine solubles dans l'eau, fusibles à 185-186 degrés, pouvant distiller sans décomposition notable (P.).

ACIDES NITROCUMÉNYLACRYLIQUES.

Équiv... $C^{24}H^{13}(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{12}H^{13}(AzO^2)O^2 = C^3H^7.C^6H^3(AzO^2).CH:CH.CO^2H$.

1° *Acide orthonitré.*

$(CO^2H : AzO^2 = 1.2)$.

Einhorn et Hess ajoutent peu à peu 1 partie d'acide cuménylacrylique dans 20 parties d'acide azotique fumant, fortement refroidi ; la masse, versée dans l'eau et lavée, est cristallisée dans l'alcool : l'acide p-nitrocinnamique, à peine soluble dans ce véhicule, se dépose presque complètement, tandis que l'acide nitrocuménylacrylique, qui est fort soluble, cristallise par concentration.

Widmann traite l'acide par dix fois son poids d'acide nitrique fumant, d'une densité de 1,48, à une température inférieure à 10 degrés ; il reprend le produit par la benzine bouillante, qui laisse de côté l'acide p-nitrocinnamique ; par le refroidissement, l'acide orthonitré se dépose, tandis que l'acide o-nitro-p-propylcinnamique reste en dissolution.

Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool chaud, il cristallise en prismes fusibles à 152-153 degrés ; il n'est pas encore pur, et, pour l'obtenir tel, il faut passer par le sel de baryum : il est alors en aiguilles jaunâtres, fusibles à 156-157 degrés.

Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique glacial, peu soluble dans l'eau chaude, insoluble dans la ligroïne. L'acide

chlorhydrique le décompose, avec une coloration brune. Oxydé au moyen du permanganate de potassium, il donne l'aldéhyde o-nitrocuminique, $C^{20}H^{11}(AzO^4)O^2$.

Le *sel de baryum* cristallise en aiguilles.

Einhorn et Hess ont préparé les *sels de calcium, de plomb, de cuivre* et *d'argent.*

L'*éther méthylique*, $C^2H^2[C^{24}H^{13}(AzO^4)O^4]$, cristallise en aiguilles, tandis que l'*éther éthylique* est liquide à la température ordinaire (W.).

Le *dibromure*, $C^{24}H^{13}Br^2(AzO^4)O^4$, cristallise dans la benzine en cristaux monocliniques, fusibles à 171 degrés; la soude concentrée le dissout avec formation d'un sel sodique, qui se prend rapidement en aiguilles incolores; en prolongeant l'action de l'alcali caustique pendant vingt-quatre heures, il passe à l'état d'*acide o-nitrocuménylbromacrylique*, $C^{24}H^{12}Br(AzO^4)O^4$, masse fusible vers 72 degrés. Dans les mêmes circonstances, le dibromure nitrocinnamique engendre l'acide o-nitrocuménylpropionique (Baeyer).

Réduit par le sulfate ferreux, l'acide o-nitrocuménylacrylique donne l'*acide o-amidocuménylacrylique*, qui se dépose sous forme de beaux prismes aplatis, fusibles à 165 degrés, que les acides minéraux forts, à l'ébullition, transforment en un homologue du carbostyrile, le *cumostyrile* ou *anhydride α-oxycumochinolique*, $C^{24}H^{13}AzO^2$, corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 168-169 degrés.

2° *Acide métanitré.*

$(CO^2H : AzO^2 = 1.3)$.

Widmann chauffe pendant quatre heures, à 170-175 degrés, un mélange de 4 parties de m-nitrocuminol, 5 parties d'anhydride acétique et 3 parties d'acétate de sodium anhydre. Il se fait des cristaux jaunes qu'on reprend par l'alcool faible, on sursature par la potasse, on lave à l'éther la solution alcaline pour éliminer un produit huileux, et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le produit précipité cristallise dans la benzine en longues aiguilles transparentes, fusibles à 141 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans la benzine chaude, insolubles dans la ligroïne.

Le *sel de potassium*, $C^{24}H^{12}K(AzO^4)O^4$, se présente sous forme d'une masse cristalline, radiée.

Le *sel sodique*, $C^{24}H^{12}Na(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, cristallise en aiguilles.

Le *sel de baryum*, $2C^{24}H^{12}(AzO^4)BaO^4 + 11Aq$, forme des lamelles soyeuses, fort peu solubles, car 1 partie de sel anhydre exige 1900 parties d'eau pour se dissoudre à froid.

Le *sel de calcium*, $2C^{24}H^{12}Ca(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, se dépose sous forme de croûtes cristallines.

Les *sels de plomb, de zinc, de cuivre* et *d'argent* sont amorphes.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{24}H^{13}(AzO^4)O^4]$, est en lamelles rhombiques, brillantes, fusibles à 58-59 degrés (W.).

En réduisant l'acide m-nitré par le sulfate ferreux et l'ammoniaque, il se transforme en acide m-amidocuménylacrylique, $C^{24}H^{13}(AzH^2)O^4$, qui cristallise en belles lamelles hexagonales, brillantes, fusibles à 165 degrés, peu solubles dans la benzine et l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant.

Cet acide amidé, trituré avec la moitié de son poids d'anhydride acétique, fournit l'*acide m-acétamidocuménylacrylique :*

$$C^4H^2O^2[C^{24}H^{15}AzO^4],$$

qui cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 240 degrés, peu solubles dans l'alcool.

Chauffé avec l'anhydride acétique en excès, il donne l'*acide diacétamidocuménylacrylique*, qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 236 degrés, peu solubles dans l'alcool bouillant (W.).

II. — Acide p-propylcinnamique.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^4 = C^{18}H^7(C^6H^7)O^4 = C^6H^6(C^{18}H^8O^4)$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^2 = CH^3.CH^2.CH^2.C^6H^4.CH : CH.CO^2H$.

Acide orthonitré.

$(CO^2H : AzO^2 : C^3H^7 = 1.2.4)$.

Il prend naissance, en même temps que l'acide nitrocuménylacrylique, lorsqu'on attaque l'acide cuménylacrylique par l'acide nitrique fumant. On concentre les eaux mères, on refroidit fortement, et le dépôt est cristallisé dans la benzine.

Il cristallise dans la benzine en masses sphériques, aiguillées, fusibles à 122-123 degrés, peu solubles à froid dans la benzine, assez solubles dans l'alcool bouillant. L'acide chlorhydrique étendu est sans action sur lui, même à l'ébullition.

Réduit par une solution ammoniacale de sulfate de fer, il se transforme en acide cuménylamido-acrylique. Avec le permanganate, il fournit les acides o-nitro-p-oxypropylbenzoïque, o-nitrocuminique et o-nitro-p-propylbenzoïque.

III. — Acide α-propylcinnamique.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^4 = C^{18}H^7(C^6H^7)O^4$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH : C(C^3H^7).CO^2H$.

Acide α-propyl-β-chlorocinnamique.

Équiv... $C^{24}H^{13}ClO^4 = C^{18}H^6Cl(C^6H^7)O^4$.
Atom... $C^{12}H^{13}ClO^2 = C^6H^5.CCl : C(C^3H^7).CO^2H$.

L'éther éthylique de cet acide prend naissance, à côté d'un peu d'acide propylchlorocinnamique, lorsqu'on attaque 10 parties d'éther propylbenzoyl-

acétique par un mélange formé de 18 parties de perchlorure de phosphore et 35 parties d'oxychlorure (Perkin et Calman).

Il cristallise dans la ligroïne en prismes tricliniques (Haushofer), fusibles à 121 degrés, sublimables en longues aiguilles. Il est peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et l'acide acétique.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{12}ClAzO^4$, est anhydre et amorphe.

L'éther éthylique, $C^4H^4(C^{24}H^{13}ClO^4)$, est un liquide bouillant à 247-249 degrés, sous une pression de 300 millimètres (P. et C.).

III

ACIDES $C^{26}H^{16}O^4$.

ACIDE CUMÉNYLCROTONIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{16}O^4 = C^8H^5(C^{18}H^{11})O^4 = C^{18}H^{10}(C^8H^6O^4)$.
Atom... $C^{13}H^{16}O^2 = C^3H^7.C^6H^4.CH : C(CH^3).CO^2H$.

Il a été obtenu synthétiquement par Perkin, en chauffant, à 180 degrés, un mélange de 2 parties d'aldéhyde cuminique, 1 partie d'acétate de sodium et 3 parties d'anhydride propionique. On le purifie par cristallisation dans l'essence de pétrole, qui l'abandonne en beaux prismes obliques, très solubles dans l'alcool et dans le pétrole bouillant, peu solubles à froid dans ce dernier véhicule. Il fond à 90-91 degrés et se concrète par le refroidissement en une belle masse cristalline.

Le *cuménylcrotonate d'argent*, $C^{26}H^{15}AzO^4$, obtenu par double décomposition avec le sel de sodium, est un précipité blanc.

IV

ACIDES $C^{28}H^{18}O^4$.

I. — ACIDE CUMÉNYLANGÉLIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{18}O^4 = C^{10}H^7(C^{18}H^{11})O^4 = C^{18}H^{10}(C^{10}H^8O^4)$.
Atom... $C^{14}H^{18}O^2 = C^3H^7.C^6H^4.CH : C(C^2H^5).CO^2H$.

Perkin l'a préparé, comme le précédent, au moyen de l'aldéhyde cuminique, l'anhydride butyrique et le butyrate de sodium.

L'alcool l'abandonne par le refroidissement en aiguilles incolores, fusibles à 123 degrés.

II. — Acide urushique.

Cet acide, encore mal connu, a été signalé dans le suc de l'*urushi*, liquide laiteux qu'on retire par incision de la tige du vernis du Japon (*Rhus vernicifera*); ce suc contient, en outre, de la gomme et des matières résineuses (Yoshida).

Pour en extraire l'acide qu'il contient, on le traite par l'alcool absolu et on évapore la solution filtrée.

L'acide urushique n'a été obtenu que sous forme d'une masse visqueuse, ayant pour densité 0,985 à 23 degrés; il est insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine, l'éther, le sulfure de carbone, beaucoup moins dans l'alcool amylique et la ligroïne. Il absorbe lentement l'oxygène de l'air et se transforme en *acide oxyurushique*, $C^{28}H^{18}O^{6}$, poudre brune, insoluble, qu'on obtient également au moyen des oxydants, comme l'acide chromique, et qui se produit normalement dans le suc sous l'influence d'un ferment azoté (formation du vernis).

L'acide urushique est un corps incomplet, que l'acide chlorhydrique transforme en un produit polymérique, brun, solide. Il est attaqué par le chlore et le brome. Il paraît former un *dérivé hexabromé*, $C^{28}H^{12}Br^{6}O^{4}$, lorsqu'on l'attaque par une solution sulfocarbonique de brome en excès. Avec l'acide nitrique fumant et à froid, il se forme un dérivé dinitré.

Les *urushinates* sont insolubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{28}H^{17}PbO^{4}$ (à 100 degrés), est un précipité floconneux, qu'on obtient en précipitant par l'acétate de plomb une solution alcoolique de l'acide libre. Il fond à 110-115 degrés.

Sa solution alcoolique précipite également par les sels ferriques en donnant des précipités foncés ou noirs, fusibles à 105-106 degrés.

V

ACIDES $C^{40}H^{30}O^{4}$.

I. — Acide copahuvique.

Le baume de copahu est une térébenthine formée d'une huile essentielle, tenant en dissolution une résine acide et un acide résineux cristallisable, signalé pour la première fois en 1827 par Schweitzer. En exposant à une température de — 10 degrés un mélange de 9 parties de copahu et de 2 parties d'ammoniaque à 0°,95, ce chimiste obtint des cristaux d'une résine acide, qu'il nomma *acide copahuvique*. Ces cristaux furent analysés en 1834 par H. Rose et mesurés par G. Rose; en 1839, Hess leur assigna pour formule $C^{40}H^{32}O^{4}$; mais cet acide est isomérique avec l'acide sylvique de Maly et avec l'acide dextropimarique de Calliot. Il se dépose parfois spontanément dans les anciens

baumes de copahu. Flückiger le prépare en agitant le baume avec 1 1/8 d'une solution concentrée de carbonate d'ammonium; on précipite la solution filtrée par l'acide acétique et on fait cristalliser dans l'alcool.

L'acide copahuvique est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool absolu; il fond à 116-117 degrés en une masse transparente, amorphe, qui cristallise rapidement lorsqu'on l'humecte avec de l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{40}H^{29}CaO^{4}$, se prépare en précipitant une solution alcoolique de l'acide par le chlorure de calcium ammoniacal.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités pulvérulents, cristallins (H. Rose).

L'*acide oxycopahuvique*, $C^{40}H^{28}O^{6}$, a été signalé par Fehling dans un dépôt de copahu de *Para*.

En 1865, Strauss a retiré d'un baume, importé de Maracaïbo, un *acide métacopahuvique*, auquel il donne pour formule $C^{44}H^{34}O^{8}$.

II. — Acides pimariques.

Les Conifères sécrètent des sucs oléo-résineux, qui contiennent des acides, dont l'étude a été faite par plusieurs chimistes, notamment par Calliot, Duvernoy, Haller, Maly, Laurent, Siewert, Vesterberg. Malgré les recherches récentes de Vesterberg et de Haller, il reste encore beaucoup d'incertitude sur les acides contenus dans les térébenthines. Pendant longtemps on a admis l'existence de trois acides isomériques : sylvique, pinique et pimarique, comme constituant la colophane; mais, suivant Maly, la majeure partie de cette dernière est constituée par l'anhydride d'un acide particulier, l'acide abiétique, $C^{88}H^{64}O^{10}$, et elle ne contiendrait qu'une très petite quantité d'acide pinique ou pimarique. On avait d'abord donné à ces derniers pour formule $C^{40}H^{32}O^{4}$; la formule $C^{40}H^{30}O^{4}$, proposée par Laurent et confirmée par Siewert, est maintenant adoptée : elle établit une relation très simple entre les térébenthines et les acides qu'ils tiennent en dissolution :

$$2C^{20}H^{16} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{40}H^{30}O^{4}.$$

Vesterberg admet dans le galipot l'existence des acides pimariques droit et gauche, accompagnés d'un acide correspondant à l'acide pyromarique de Laurent. Les acides cristallisables, contenus dans les résines des Conifères, paraissent varier suivant l'origine botanique et le mode d'extraction, ces corps étant facilement altérables sous l'influence de la chaleur et de la lumière. En admettant que l'acide sylvique est une modification de l'acide pimarique gauche, il ne reste plus de connus avec certitude, dans l'état actuel de la science, que les acides pimariques droit et gauche, répondant à la formule $C^{40}H^{30}O^{4}$.

1° *Acide lévopimarique.*

Laurent le prépare en traitant le galipot divisé dans un mélange de 5 à 6 parties d'alcool pour 1 partie d'éther; on agite rapidement avec une baguette, on décante, on écrase les fragments non dissous avec une nouvelle quantité du même liquide. Le liquide évaporé laisse un résidu qu'on reprend par l'alcool bouillant; le soluté abandonne, au bout de deux ou trois jours, une croûte cristalline qu'on lave à l'alcool froid et qu'on reprend par l'alcool bouillant. Par le refroidissement et à l'évaporation spontanée, l'acide pimarique se dépose; les eaux noires alcooliques en déposent encore sous la forme d'une poudre blanche, composée de prismes microscopiques.

Calliot lave à l'alcool froid du galipot, récemment récolté, choisi avec soin; il le dissout dans deux fois son poids d'alcool à 85 degrés, à une température de 60 degrés : un refroidissement brusque laisse déposer de petits cristaux grenus, qu'il est facile de purifier par des lavages. D'après Calliot, cet acide fond à 125 degrés et présente les divers caractères qui lui ont été assignés par Laurent. Il se dépose de sa solution alcoolique en lamelles rigides, à contours curvilignes; les cristaux microscopiques se transforment bientôt en lamelles octogonales, plus ou moins allongées.

Il est fortement lévogyre. Une solution alcoolique étendue donne un pouvoir rotatoire égal à

$$[\alpha]_D = -92°,7\,;$$

mais ce pouvoir diminue avec la concentration et tombe à —78°,6 pour un soluté contenant 0,240 d'acide. Graduellement chauffée en tubes scellés, dans une atmosphère d'hydrogène, la solution perd continuellement de son pouvoir rotatoire, qui devient nul, puis remonte à droite. L'acide pimarique est alors constitué par un mélange : 1° d'un acide dextrogyre, fusible au-dessus de 200 degrés; 2° d'un acide lévogyre, fusible à 145 degrés, constituant, d'après Calliot, l'acide sylvique ou pyromarique de Laurent; 3° d'un produit intermédiaire, contenant les deux corps précédents, ainsi qu'un autre acide faiblement lévogyre, dont la présence est démontrée par l'action de la soude, mais qui n'a pu être isolé au moyen de l'alcool.

Des modifications analogues s'effectuent également sous l'influence de certains dissolvants. Par exemple, un acide pimarique ayant un pouvoir rotatoire de —92°,7, ne possède plus qu'un pouvoir de —11°,5 lorsqu'on le dissout dans le sulfure de carbone; en chassant le dissolvant, le résidu, repris par l'alcool, ne dévie plus à gauche que de 37 degrés, et l'acide ainsi modifié fournit immédiatement les acides dextropimarique et pyromarique. Les alcalis donnent des résultats du même genre.

L'acide pimarique ne se dissout bien dans la soude qu'à l'aide de la chaleur. Par le refroidissement, on obtient :

1° Un dépôt formé d'abord de globules microscopiques, se transformant peu

à peu en lamelles cristallisées, très tenues. C'est un mélange de dextropimarate sodique et de pyromarate de sodium;

2° Une eau mère cristallisable, dont on peut retirer un acide cristallisé, *faiblement lévogyre*, ce dernier corps étant identique avec celui que la soude extrait des produits intermédiaires, signalés plus haut.

Soumis à la distillation sèche, le pimarate de calcium, d'après Bruylands, fournit deux séries de produits : les uns appartiennent à la série grasse, éthylène, propylène, amylène, acétone, méthyléthylacétone; les autres font partie de la série aromatique : toluène, diméthylbenzine, méthyléthylbenzine, térébène, ditérébène, etc. L'auteur envisage l'acide pimarique comme dérivant de deux molécules d'essence de térébenthine, l'un des deux groupes propyliques étant transformé par oxydation en $C^3H^5O^2$:

$$C^{20}H^{20}O^2 = \begin{array}{l} C^6H^6 \left\langle \begin{array}{l} C^3H^7 \\ CH^3 \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^5 \left\langle \begin{array}{l} CH^3 \\ C^3H^5O^2. \end{array} \right. \end{array}$$

2° *Acide dextropimarique.*

Pour le préparer, Vesterberg modifie le procédé de Calliot de la manière suivante : il coupe le galipot en morceaux et le traite à plusieurs reprises par moitié environ de son poids d'alcool à 70 degrés, puis en dernier lieu par de l'alcool à 80 degrés; la masse, pulvérisée et parfaitement blanche, est dissoute dans de l'alcool à 85 degrés, chauffé à 60 degrés. La solution filtrée laisse déposer par le refroidissement un produit qu'on dissout dans de la soude à 3 pour 100. Le sel sodique, décomposé par l'acide chlorhydrique étendu, fournit un mélange qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'acide acétique glacial, jusqu'à ce que le point de fusion soit de 210-211 degrés. Le rendement est faible, car il atteint au plus 2 pour 100 du poids de la résine employée.

L'acide dextropimarique, qui paraît exister dans le galipot en petite quantité, est peu soluble dans l'éther de pétrole, même à chaud; il est soluble dans l'alcool fort, l'éther, l'acide acétique cristallisable; sa solution éthérée laisse déposer de fines aiguilles quand on l'agite avec une goutte d'ammoniaque, propriété caractéristique qui n'appartient pas à ses isomères.

Dissous dans l'alcool à 85 degrés, ou dans l'acide acétique, il se dépose sous forme de beaux cristaux, formés de tables allongées, paraissant appartenir au type orthorhombique.

Il est d'ailleurs insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'ammoniaque, même à chaud; plus soluble dans l'éther que dans l'alcool, très soluble dans une lessive de soude chaude. Il fond à 210-211 degrés ; on peut le distiller dans le vide, presque sans décomposition. Une solution saturée à 15 degrés dans de l'alcool à 98 degrés, renfermant 3,8 pour 100, a pour déviation :

$$[\alpha]_D = + 72°,5.$$

Il n'est pas sensiblement attaqué par un mélange d'acide sulfurique étendu et d'alcool, à la température du bain-marie. Lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique sa solution éthérée, il se transforme partiellement en un acide isomérique, difficile à purifier, probablement l'acide sylvique. Il n'est pas attaqué par l'amalgame de sodium, en présence de l'alcool; toutefois, en le chauffant avec de l'acide iodhydrique concentré et un peu de phosphore rouge, on le transforme en un carbure, $C^{40}H^{34}$, qui distille entre 320 et 330 degrés et qu'on peut considérer comme un hydrure de colophène, $C^{40}H^{32}$ (V.).

Le *sel d'ammonium*, $C^{40}H^{29}(AzH^4)O^4$, se prépare en agitant la solution éthérée de l'acide libre avec un peu d'ammoniaque.

Il cristallise en fines aiguilles, peu stables.

Le *sel de potassium*, qui a pour formule $C^{40}H^{29}KO^4$ à 100 degrés, s'obtient en neutralisant à chaud l'acide au moyen d'une lessive étendue de potasse caustique.

Il est en aiguilles fines et flexibles.

Le *sel de sodium*, $C^{40}H^{29}NaO^4 + 5H^2O^2$, provenant d'une solution aqueuse, est en paillettes rhombiques, très irrégulières.

Recristallisé dans l'alcool, il se dépose en aiguilles déliées, qui retiennent encore cinq molécules d'eau de cristallisation. La solution aqueuse est précipitée par le chlorure de sodium et par la soude.

Le *sel de calcium*, $C^{40}H^{29}CaO^4 + Aq$, cristallise en fines aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^{40}H^{29}BaO^4 + 9\ Aq$, ressemble au précédent.

Le *sel d'argent*, $C^{40}H^{29}AgO^4$, est un précipité volumineux, lourd, amorphe, qui se transforme bientôt spontanément en petits prismes insolubles dans l'eau. Il est peu sensible à la lumière, très soluble dans l'ammoniaque chaude. On le prépare en décomposant le sel sodique, dissous dans l'alcool à 70 degrés, par une solution également alcoolique de nitrate d'argent.

On prépare par le même procédé les sels de *calcium*, de *baryum*, de *plomb* et de *cuivre;* ce dernier est un précipité amorphe, floconneux, azuré (V.).

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{40}H^{30}O^4)$, se prépare au moyen du sel d'argent et de l'iodure de méthyle; on évapore, on traite le résidu par l'alcool chaud, on laisse refroidir et on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu.

Il cristallise en longs prismes, fusibles à 69 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{40}H^{30}O^4)$, cristallise en prismes longs de 2 centimètres, obliques, aplatis, fusibles à 52 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne. Maintenu pendant plusieurs jours avec de la potasse alcoolique, il n'est pas attaqué, même à une température de 100 degrés; mais la potasse alcoolique le saponifie rapidement à l'ébullition.

Le *chlorure dextropimarique*, $C^{40}H^{29}ClO^2$, se prépare en faisant réagir une quantité calculée de perchlorure de phosphore sur l'acide dissous dans le sulfure de carbone. Il cristallise en petits prismes fusibles à 64-66 degrés, solubles dans les dissolvants usuels. Il est peu soluble, car il se décompose à la longue, en perdant de l'acide chlorhydrique (V.).

3° *Acide sylvique.*

SYN. — *Acide pyromarique de Laurent.*

Suivant Laurent, lorsqu'on chauffe dans une cornue, munie d'un récipient, une dizaine de grammes d'acide pimarique et qu'on fait le vide dans l'appareil, il distille une matière liquide qui se fige en partie dans le col de la cornue et qui constitue un nouvel acide isomère, l'acide pyromarique, plus stable que son générateur.

Maly admet qu'il existe dans la résine des Conifères et qu'on l'obtient lorsqu'on traite une solution alcoolique d'acide abiétique, $C^{88}H^{64}O^{10}$, par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide chlorhydrique gazeux.

Lorsqu'on le triture avec le double de son poids d'alcool, il donne une solution liquide, qui se trouble au bout de quelques secondes et laisse déposer une multitude de demi-ellipses, qui deviennent en grossissant des triangles isocèles dont l'angle sommet est obtus. On obtient de beaux cristaux en le dissolvant dans l'alcool bouillant : par le refroidissement, ou même à l'évaporation spontanée, il se dépose des groupes cristallins qui ont la forme de tables ou de tablettes triangulaires, dont les côtés peuvent atteindre jusqu'à deux ou trois lignes de longueur.

On le distingue encore facilement de son générateur lorsqu'on verse la dissolution alcoolique bouillante dans une dissolution alcoolique et bouillante, très peu concentrée, d'acétate de plomb : il ne se forme pas immédiatement de précipité, mais il se dépose peu à peu de longues aiguilles très fines, qui sont des prismes à quatre pans, terminés par des pyramides ou des biseaux très aigus (Laurent).

L'acide sylvique cristallise en tablettes ou en lamelles fusibles à 145 degrés (Calliot), à 129 degrés (Duvernoy), à 162 degrés (Siewert); Laurent donne seulement 125 degrés, ce qui semble indiquer que les auteurs n'ont pas toujours eu entre les mains le même produit.

Suivant Haller, l'acide sylvique, dissous dans l'alcool tiède, additionné d'eau chaude jusqu'à trouble persistant, cristallise en tables triangulaires, brillantes, qui se ramollissent vers 150 degrés et qui fondent à 161-162 degrés. Le pouvoir rotatoire augmente avec les cristallisations jusqu'au point suivant :

$$[\alpha]_D = -53^\circ.$$

Traité par l'acide iodhydrique et le phosphore amorphe, l'acide sylvique se comporte comme l'acide pimarique (Liebermann).

BIBLIOGRAPHIE

BIEBER et FITTIG. — Synthèses des homologues de l'acide cinnamique. *Soc. chim.*, XII, 392.
BRUYLANDS. — Distillation sèche du pimarate de calcium. *Soc. chim.*, XXXI, 87.
CALLIOT. — Sur l'acide pimarique. *Soc. chim.*, XXI, 387.

CONRAD et HODGKINSON. — Synthèse d'acides aromatiques. *Soc. chim.*, XXVIII, 399; XXXII, 205.
DUVERNOY. — Sur l'acide pimarique et ses modifications. *Soc. chim.*, XI, 493.
EINHORN et HESS. — Acide cuménylacrylique. *Soc. chim.*, XLI, 208.
FITTIG. — Réaction de Perkin : acide phénylangélique. *Soc. chim.*, XLI, 514.
FLÜCKIGER. — Baume de copahu et acide copahuvique. *Soc. chim.*, IX, 69.
HALLER. — Sur les acides sylvique et pimarique. *Soc. chim.*, XLVI, 117.
LAURENT. — Acides pimarique et pyromarique. *Ann. chim. et phys.*, LXXII, 383 (1839).
LIEBERMANN. — Sur les acides sylvique et pimarique. *Soc. chim.*, XLIV, 215.
PENFIELD. — Sur l'acide phénylhomoparaconique. *Soc. chim.*, XL, 131.
PERKIN. — Acide phénylangélique. *Soc. chim.*, XXIX, 32. Acide cuménylangélique, *ibid.*, 33 Acide cinnaménylcrotonique, *ibid.*, 35.
ROSE. — Acide copahuvique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, XIII, 177; XL, 310.
ROSER. — Synthèse de dérivés de l'indenaphtène : acide méthylhydrindonaphtène-β-carbonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 575; I, 828 (3).
SIEWERT. — Acides contenus dans les pins. *Jahresber. der Chem.*, 510 (1859).
SLOCUM. — Sur la synthèse de l'acide phénylangélique. *Soc. chim.*, XLX, 376.
STRAUSS. — Sur les principes du baume de copahu. *Soc. chim.*, XI, 502.
VESTERBERG. — Sur l'acide pimarique et ses isomères. *Soc. chim.*, XLV, 118, 858.
WIDMANN. — Acide cuménylangélique. *Soc. chim.*, XLVI, 13, 226.
— Produits d'oxydation de l'acide o-nitrocuménylacrylique. *Soc. chim.*, XLVI, 228.
— Sur l'acide m-nitrocuménylacrylique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XLVII, 267.
YOSHIDA. — Acide urushique retiré du suc du vernis du Japon. *Journ. of the chem. Soc. o London*, XLIII, 175.

CHAPITRE VI

SEPTIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^4$.

Les acides de cette série se préparent au moyen des aldéhydes $C^{2n}H^{2n-10}O^2$; on opère leur synthèse par la méthode de Perkin, comme pour les acides $C^{2n}H^{2n-10}O^4$ avec les aldéhydes $C^{2n}H^{2n-8}O^2$. L'aldéhyde $C^{18}H^8O^2$, par exemple, en présence de l'anhydride acétique, fournit l'acide $C^{22}H^{10}O^4$:

$$C^{18}H^8O^2 + C^8H^6O^6 = C^4H^4O^4 + C^{22}H^{10}O^4.$$

Ils prennent aussi naissance lorsqu'on enlève à certains acides bromés les éléments de l'acide bromhydrique :

$$C^{18}H^7BrO^4 = HBr + C^{18}H^6O^4;$$

ou encore lorsqu'on peut fixer les éléments de l'acide carbonique sur les dérivés sodés de carbures incomplets :

$$C^{16}H^5Na + C^2O^4 = C^{18}H^5NaO^4.$$

Ils s'unissent directement au brome et à l'hydrogène; tandis que les acides de la famille précédente ne fixent qu'une molécule de ces corps simples, ils peuvent absorber deux molécules de brome ou d'hydrogène :

$$C^{2n}H^{2n-12}O^4 + 2\,Br^2 = C^{2n}H^{2n-12}Br^4O^4.$$

I

ACIDE PHÉNYLPROPIOLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^6O^4 = C^6H(C^{12}H^5)O^4 = C^{12}H^4(C^6H^2O^4)$.
Atom... $C^9H^6O^2 = C^6H^5.C : C.CO^2H$.

CH
HC CH
HC CH
C : C.CO²H

Fig. 43.

FORMATION.

Il a été découvert en 1868 par Glaser en faisant réagir le sodium, en présence

de l'acide carbonique sur le bromostyrol dérivé de l'acide phényldibromopropionique, dans l'espoir de réaliser la synthèse de l'acide cinnamique :

$$C^{16}H^{7}Br + Na^{2} + C^{2}O^{4} = NaBr + C^{18}H^{7}NaO^{4}.$$

Contrairement aux prévisions théoriques, il se dégage une molécule d'hydrogène dans cette réaction et il se forme un acide nouveau, qui est à l'acide cinnamique ce que celui-ci est à l'acide phénylpropionique :

$$C^{16}H^{7}Br + Na^{2} + C^{2}O^{4} = NaCl + H^{2} + C^{18}H^{5}NaO^{4}.$$

Il existe, en un mot, entre les acides phénylpropiolique, cinnamique et phénylpropionique les mêmes relations qu'entre l'acétylène, l'éthylène et l'hydrure d'éthylène.

Pour effectuer cette synthèse, on dissout le carbure bromé dans l'éther, on ajoute du sodium coupé, et on fait passer un courant d'acide carbonique sec sous une pression de quelques centimètres de mercure. On refroidit, car la réaction dégage de la chaleur; dès qu'elle est terminée, on recueille la bouillie cristalline sur un filtre, on lave à l'éther, on laisse s'oxyder à l'air l'excès de métal, on reprend la masse par l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique : il se dépose des flocons jaunes, qu'on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone et dans l'eau.

On peut remplacer le β-bromostyrol par l'α-chlorostyrol (Erlenmeyer).

L'acide phénylpropiolique prend encore naissance :

1° Lorsqu'on ajoute du sodium à une solution éthérée d'acéténylbenzine, $C^{16}H^{8}$, et qu'on fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique sec : le phénylpropiolate se forme directement, sans produit accessoire :

$$C^{16}H^{5}Na + C^{2}O^{4} = C^{18}H^{5}NaO^{4};$$

2° Lorsqu'on fait bouillir l'acide α-phénylbromacrylique avec une solution alcoolique de potasse (Glaser) :

$$C^{18}H^{7}BrO^{4} + KHO^{2} = KBr + H^{2}O^{2} + C^{18}H^{6}O^{4}.$$

Même réaction avec l'acide β-bromacrylique (Barisch).

Pour préparer l'acide phénylpropiolique, on ajoute à une molécule d'éther phényldibromopropionique trois molécules de potasse caustique, dissoutes dans l'alcool, on chauffe un réfrigérant ascendant pendant sept ou huit heures, on chasse l'alcool et on décompose l'éther par l'acide sulfurique étendu; on purifie l'acide par cristallisation dans l'eau (Perkin).

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 136-137 degrés (G.) et se sublimant partiellement; sous l'eau chaude, il se résout vers 80 degrés

en un liquide huileux, qui se dissout à une température plus élevée. Une solution aqueuse bouillante le laisse déposer par le refroidissement en belles aiguilles, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé avec de l'eau à 120 degrés, ou avec de la baryte à une haute température, il se scinde en acide carbonique, styrol et acétén ylbenzine.

Le mélange chromique le convertit en acide benzoïque, avec dégagement d'acide carbonique; avec l'amalgame de sodium, il y a formation d'acide hydrocinnamique :

$$C^{18}H^{6}O^{4} + 2H^{2} = C^{18}H^{10}O^{4}.$$

D'après Erlenmeyer, en effet, l'action hydrogénante du sodium ne s'arrête pas à la fixation d'une molécule d'hydrogène : tandis qu'une partie de l'acide reste inaltérée, l'autre se change en acide phénylpropionique.

Semblablement, il s'unit avec deux molécules de brome pour engendrer l'acide phénylpropionique tétrabromé, $C^{18}H^{6}Br^{4}O^{4}$. Avec l'acide bromhydrique concentré, il donne l'acide poly-β-bromocinnamique, $(C^{18}H^{7}BrO^{4})^{2}$. Son éther éthylique, dissous dans l'acide sulfurique, donne un soluté dont la glace précipite l'éther benzoylacétique :

$$C^{4}H^{4}(C^{18}H^{8}O^{6}).$$

Ses sels ont été étudiés par Glaser.

Le *sel potassique*, $C^{18}H^{5}KO^{4}$, est une poudre cristalline, très soluble, donnant avec l'acétate de plomb un précipité blanc, amorphe; avec le chlorure ferrique, un précipité jaune.

Le *sel de baryum*, cristallisé à basse température, a pour formule :

$$C^{18}H^{5}BaO^{4} + 3Aq.$$

Il cristallise alors en lamelles. A la température ordinaire, il ne possède qu'une molécule d'eau; à chaud, il ne retient qu'un équivalent d'eau et se dépose sous forme de tablettes quadratiques. Chauffé graduellement, il commence à se décomposer vers 115 degrés; au-dessus de cette température, on recueille à la distillation un liquide huileux, jaunâtre, contenant probablement de l'acétén ylbenzine.

Le *sel de cuivre*, $C^{18}H^{5}CuO^{4} + 2H^{2}O^{2}$, cristallise dans l'eau en petites lames bleues, rhombiques, perdant déjà de l'acide carbonique vers 80 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{5}AgO^{4}$, est un précipité floconneux, très peu soluble dans l'eau (G.).

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{6}O^{4})$, qui se prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de l'acide, est un liquide qui ne distille que vers 260-270 degrés (P.).

ACIDES NITROPHÉNYLPROPIOLIQUES.

Équiv... $C^{18}H^5(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^9H^5(AzO^2)O^2 = C^6H^4(AzO^2).C \vdots C.CO^2H$.

1° *Acide orthonitré.*

$(CO^2H : AzO^2 = 1.2)$.

Les alcalis caustiques, en solution aqueuse ou alcoolique, enlèvent successivement deux molécules d'acide bromhydrique à l'acide o-nitrophényldibromopropionique :

$$C^{18}H^7Br^2(AzO^4)O^4 = 2HBr + C^{18}H^5(AzO^4)O^4.$$

Cette réaction n'est pas facile à régulariser : si l'action des alcalis n'est pas suffisamment prolongée, il reste du brome dans le produit; si on opère plus énergiquement, il y a production de matières brunes. On réusssit assez bien en employant une quantité calculée de potasse alcoolique et en opérant à 45-50 degrés; on dose de temps en temps le brome qui passe à l'état de bromure. L'opération terminée, on filtre pour séparer la majeure partie du bromure alcalin, on élimine l'alcool, on ajoute de l'eau et on sépare par un acide minéral l'acide o-nitrophénylpropiolique, qu'on purifie en passant par le sel de calcium.

Baeyer conseille simplement de traiter l'acide bromé à froid par une solution aqueuse de soude en excès; après quelques heures de contact, l'addition d'un acide produit un précipité de paillettes cristallines, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

L'acide o-nitrophénylpropiolique cristallise en aiguilles, fondant brusquement à 155-156 degrés en se décomposant. Il est presque insoluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone, très peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther.

L'étude de ses réactions chimiques a conduit à la découverte d'un grand nombre de combinaisons relatives à la synthèse des corps appartenant au groupe de l'indigo, $(C^{16}H^5AzO^2)^2$. En effet, la réaction du groupe o-nitré sur le reste des éléments de l'acide phénylpropiolique est le point capital dans la production artificielle de l'indigotine : l'acide sulfurique permet d'étudier le phénomène dans toute sa netteté, car, par une simple transformation moléculaire, il convertit l'acide nitrophénylpropiolique en un isomère offrant les groupements de l'indigo, l'acide isatogénique (voy. ce mot).

Bouilli longtemps avec de l'eau, l'acide o-nitrophénylpropiolique se dédouble complètement en acide carbonique et en o-nitrophénylacétylène :

$$C^{18}H^5(AzO^4)O^4 = C^2O^4 + C^{16}H^5(AzO^4).$$

En présence des alcalis ou même des bases terreuses, il se dégage bien à

chaud de l'acide carbonique, mais on n'obtient plus que l'isomère du carbure nitré, l'isatine (anhydride de l'acide o-phénylglyoxylamique ou trioxindol) :

$$C^{18}H^{5}(AzO^{4})O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{16}H^{5}AzO^{4}.$$
$$\underbrace{C^{16}H^{7}AzO^{6}}_{\text{Trioxindol.}} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Isatine.}}.$$

Lorsqu'on traite une solution sulfonique de l'acide par un réducteur, comme le sulfate ferreux, il se dégage de l'acide carbonique et le liquide prend une teinte bleue : une affusion d'eau précipite des flocons bleus, constituant une nouvelle matière colorante, l'*indoïne*, $C^{64}H^{20}Az^{4}O^{10}$, qui ressemble beaucoup à l'indigo, car, lorsqu'on la traite par les réducteurs alcalins, elle peut constituer une encre à teinture.

Sous l'influence simultanée d'un alcali et d'un agent réducteur, l'acide o-nitrophénylpropiolique se transforme en indigo $(C^{16}H^{5}AzO^{2})^{2}$:

$$C^{18}H^{5}(AzO^{4})O^{4} + H^{2} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{5}AzO^{2}.$$

Baeyer conseille l'emploi d'un mélange de glucose et de carbonate alcalin.

La production de l'indigotine est très nette vers 100 degrés, et elle a lieu sans perte, l'indigotine se déposant à l'état cristallin; cette dernière prend évidemment naissance à la suite de changements isomériques qui se produisent au moment même où l'action chimique des réactifs vient modifier la composition de l'acide o-nitré.

L'acide o-nitrophénylpropiolique donne des sels alcalins très solubles, peu stables, se prêtant mal à la purification; les sels alcalino-terreux, qui sont moins solubles, cristallisent mieux. Ils fournissent aisément de l'isatine par leur ébullition dans l'eau, surtout en présence d'un excès d'alcali, circonstance qui explique les précautions qu'il faut prendre dans la préparation de l'acide libre.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{4}Ag(AzO^{4})O^{4}$, est un précipité blanc, qui fait explosion à chaud.

Acide isatogénique.

Équiv... $C^{18}H^{5}AzO^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{5}AzO^{4}$.

Traité par l'acide sulfurique, l'acide o-nitrophénylpropiolique se transforme en un isomère, l'acide isatogénique ; l'éther éthyl-o-nitrophénylpropiolique se transforme, dans les mêmes conditions, en isatogénate d'éthyle, transformations que Baeyer représente par les schémas atomiques suivants :

$$C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} C \vdots C.CO^{2}C^{2}H^{5} \\ AzO^{2} \end{matrix} \right. = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} O^{2} \\ C - C.CO^{2}C^{2}H^{5}. \\ Az \end{matrix} \right.$$

CH, HC, CH, HC, $CAzO^2$, C, C, CO^2H

Acide phénylpropiolique o-nitré.

Fig. 44.

CH, HC, CH, HC, CAz, O, C, C, CO^2H

Acide isatogénique.

Fig. 45.

L'acide isatogénique est très instable : lorsqu'on ajoute de l'eau à sa solution sulfurique, on constate que le liquide renferme de grandes quantités d'isatine :

$$C^{18}H^5AzO^8 = C^2O^4 + C^{16}H^5AzO^4.$$

Si on additionne la solution sulfurique de sulfate ferreux, il se dégage de l'acide carbonique et l'on obtient de l'indoïne.

Les agents réducteurs transforment l'éther isatogénique en *éther indoxylique*, $C^4H^4(C^{18}H^7AzO^6)$, en atomes :

$$C^{11}H^{11}AzO^3 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH).CH.CO^2C^2H^5. \\ | \\ Az \end{array} \right.$$

Cet éther, qui prend aussi naissance lorsqu'on traite l'éther propiolique nitré par le sulfure d'ammonium, cristallise en prismes volumineux, incolores, fusibles à 120-121 degrés ; les agents oxydants le convertissent en un produit de condensation ayant pour formule $C^{44}H^{20}Az^2O^{12}$. Chauffé brusquement, il fournit un peu d'indigo ; chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique, il se convertit en acide indigo-sulfonique. Traité à 180 degrés par la soude, il se saponifie et donne l'*acide indoxylique*, $C^{18}H^7AzO^6$, corps incolore, cristallisable, fusible à 122-123 degrés, que les oxydants acides transforment nettement en indigo ; il se colore lentement en bleu, d'ailleurs, lorsqu'on agite au contact de l'air ses dissolutions alcalines étendues :

$$C^{18}H^7AzO^6 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{16}H^5AzO^2.$$

L'acide indoxylique fond avec un dégagement tumultueux d'acide carbonique, en produisant une huile brune, qui se forme également lorsqu'on fait simplement bouillir l'acide avec l'eau :

$$C^{18}H^7AzO^6 - C^2O^4 = C^{16}H^7AzO^2.$$

Ce corps, *indoxyle* de Baeyer, est à la fois faiblement acide et faiblement basique ; ses solutions alcalines se comportent à l'air comme celles de l'acide générateur, c'est-à-dire fournissent aisément de l'indigo. La solution d'indoxyle

ou d'acide indoxylique dans l'acide sulfurique concentré donne à froid de l'indoïne lorsqu'on y ajoute de l'acide o-nitrophénylpropiolique; celui-ci, ajouté à la solution du même corps dans le carbonate sodique, engendre à chaud de l'indigo. L'indoxyle synthétique est d'ailleurs identique avec celui de l'indican de l'urine : tous deux produisent, avec l'isatine, de l'*indirubine*.

2° *Acide paranitré.*

$(CO^2H : AzH^2 = 1.4)$.

Il se forme lorsqu'on attaque par trois molécules de potasse alcoolique l'éther éthylique de l'acide p-nitrophényldibromopropionique (Müller). La solution, acidifiée par l'acide sulfurique, est agitée avec de l'éther.

Pour le préparer, Drewsen ajoute peu à peu de la potasse alcoolique dans une solution alcoolique bouillante de l'éther, jusqu'à réaction faiblement alcaline persistante, car il est nécessaire de ne pas dépasser cette limite; on ajoute de l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles peu solubles dans l'eau, la benzine et le chloroforme, assez solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et l'acide acétique ; il fond à 181 degrés (M.), à 198 degrés, en brunissant et se décomposant brusquement (D.). Bouilli avec de l'eau, il perd de l'acide carbonique et se convertit en p-nitrophénylacétylène, $C^{16}H^5(AzO^4)$, corps fusible à 152 degrés. Il se dissout sans décomposition, à froid, dans l'acide sulfurique; à 100 degrés, il se dédouble en acide carbonique et en p-nitroacétophénone, $C^{16}H^7(AzO^4)O^2$; en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, vers 35 degrés, il se transforme en p-nitrobenzoylacétique.

Le *sel de baryum*, ainsi que le *sel de calcium*, cristallisent en fines aiguilles peu solubles dans l'eau. Ces sels, décomposables par l'eau bouillante, détonent par la chaleur.

Le *sel d'argent* est une poudre jaune, amorphe, peu soluble, fortement explosible.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{18}H^5(AzO^4)O^4]$, qu'on obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide, cristallise en longues aiguilles aplaties, fusibles à 116 degrés.

L'acide libre et son éther se combinent à la vapeur de brome.

Le *dibromure de l'acide, acide p-nitrodibromocinnamique*,

$$C^{18}H^5Br^2(AzO^4)O^4,$$

en atomes :

$$C^6H^4(AzO^2).CBr : CBr.CO^2H,$$

se ramollit vers 176 degrés et fond à 179-180 degrés. L'éther correspondant fond à 85-86 degrés.

II

ACIDE M-MÉTHYLPHÉNYLPROPIOLIQUE.

Équiv... $C^{20}H^8O^4 = C^{18}H^5(C^2H^3)O^4$.
Atom... $C^{10}H^8O^2 = CH^3.C^6H^4.C \vdots C.CO^2H$.

Il se prépare au moyen du bromure de l'acide m-méthylcinnamique, $C^{20}H^{10}Br^2O^4$, qu'on obtient en traitant une dissolution sulfocarbonique de l'acide m-méthylcinnamique par le brome, également dissous dans le sulfure de carbone. On fait bouillir pendant quelques heures une dissolution alcoolique de ce bromure avec de la potasse alcoolique :

$$C^{20}H^{10}Br^2O^4 = 2\,HBr + C^{20}H^8O^4.$$

Purifié par cristallisation dans l'eau, l'acide m-méthylphénylpropionique fond à 105°,5 ; chauffé dans l'eau, dans un tube capillaire, il fond déjà à 97 degrés.

Distillé avec de la chaux, le *sel de baryum* donne le m-méthylphénylacétylène, $C^{18}H^8$, huile explosive, qui précipite en rouge par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Le *sel d'argent* est un précipité pulvérulent, qui détone sous l'influence de la chaleur.

III

ACIDES $C^{22}H^{10}O^4$.

I. — Acide cinnaménylacrylique.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^4 = C^{16}H^6(C^6H^4O^4)$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^2 = C^6H^5.CH : CH.CH : CH.CO^2H$.

Obtenu synthétiquement par Perkin en chauffant vers 165 degrés, en tubes scellés, 2 parties d'aldéhyde cinnamique, 1 partie d'acétate de sodium et 3 parties d'anhydride acétique ; on dissout la masse cristalline dans le carbonate de sodium, on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser l'acide dans l'alcool, puis dans l'éther de pétrole.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant six heures, parties égales d'acide malonique et d'aldéhyde cinnamique, avec la moitié du poids d'acide acétique glacial, on obtient un produit cristallin, l'acide phénylbutindicarboxylique, $C^{24}H^{10}O^8$. Ce corps fond à 208 degrés, en dégageant de l'acide carbonique; en continuant à chauffer à 210 degrés, jusqu'à ce que le dégagement cesse, on

obtient un résidu d'acide cinnaménylacrylique, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine (C. Stuart).

L'acide cinnaménylacrylique cristallise dans l'alcool en tablettes minces, fusibles à 165-166 degrés, peu solubles à froid dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool. Traité par l'amalgame de sodium, il se convertit en acide hydrocinnaménylacrylique, $C^{22}H^{12}O^4$.

Le *sel de sodium* est amorphe, très soluble.

Les *sels de baryum* et *de calcium* sont des précipités blancs, cristallisables, peu solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de magnésium* est également cristallin.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^9AgO^4$, est un précipité blanc, fort peu soluble dans l'eau (P.).

Le *chlorure*, $C^{22}H^9ClO^2$, se dépose en petits cristaux. Traité par l'ammoniaque, il fournit l'*amide* $C^{22}H^9(AzH^2)O^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles aplaties (P.).

Acide o-nitrocinnaménylacrylique.

Équiv... $C^{22}H^9(AzO^4)O^4 = C^{16}H^5(AzO^4)(C^6H^4O^4)$.
Atom... $C^{11}H^9(AzO^2)O^2 = C^6H^4(AzO^2).CH:CH.CH:CH.CO^2H$.

L'acide hypochloreux réagit sur le cinnaménylvinylméthylacétone en donnant du chloroforme et de l'acide cinnaménylacrylique (Diehl et Einorhn). En remplaçant l'acétone par son dérivé orthonitré, on obtient l'acide o-nitrocinnaménylacrylique :

$$C^{24}H^{11}(AzO^4)O^2 + 3HClO^2 = C^2HCl^3 + 2H^2O^2 + C^{22}H^9(AzO^4)O^4.$$

On ajoute l'acétone nitré à une solution d'hypochlorite de sodium, récemment préparée au moyen du chlorure de chaux et du carbonate sodique, et contenant un léger excès de ce dernier sel; on chauffe à 80-90 degrés, en agitant de temps en temps. Lorsque l'acétone est dissous, on refroidit brusquement le liquide et on le traite par l'acide sulfureux.

L'acide o-cinnaménylacrylique cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 217°,5, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'acide acétique glacial et dans l'alcool chaud. Ses sels sont colorés en jaune foncé.

Le même corps prend encore naissance lorsqu'on chauffe l'aldéhyde o-nitrocinnamique avec de l'acide acétique anhydre ou de l'acétate de sodium, suivant la méthode de Perkin; mais ce procédé est moins avantageux.

Dissous dans l'ammoniaque étendue, qu'on additionne ensuite de sulfate ferreux pur, on obtient l'acide *o-amidocinnaménylacrylique*, $C^{22}H^9(AzH^2)O^4$, corps fusible à 176°,5, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial, donnant des sels avec les acides et avec les bases; dans le premier cas, les combinaisons sont incolores; dans le second, elles sont colorées en jaune intense (D. et E.).

II. — Acide α-méthylindonaphtène-β-carbonique.

quiv... $C^{22}H^{10}O^4$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(CH^3)\gamma \\ CH^2\alpha \end{matrix}\right\rangle C.CO^2H\beta$.

Syn. — *Acide dihydronaphtoïque, Acide γ-méthylindène-β-carbonique.*

Il a été obtenu par Pechmann en ajoutant à 1 partie d'éther acétylacétique benzylé 18 parties d'acide sulfurique concentré, additionné d'une très petite quantité d'eau; si, après un repos de quelques heures, on verse le tout dans l'eau froide, il se sépare une poudre blanche, ténue, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 200 degrés; dans l'acide acétique, en prismes efflorescents, qui retiennent une molécule d'acide acétique.

Oxydé par le permanganate, il fournit de l'acide phtalique. Distillé par la chaux sodée, il perd de l'acide carbonique et fournit le méthylindonaphtène, hydrocarbure bouillant vers 200 degrés, probablement identique avec la dihydronaphtaline, $C^{20}H^{10}$, obtenue par Berthelot en faisant agir l'acide iodhydrique sur la naphtaline. Il s'unit directement au brome. L'amalgame de sodium le transforme en acide α-méthylhydrindonaphtène-β-carbonique (Roser).

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{22}H^{10}O^4)$, cristallise en petites aiguilles brillantes, fusibles à 78 degrés.

Le *dibromure*, $C^{22}H^{10}O^4Br^2$, cristallise dans l'éther en croûtes incolores, qui fondent à 215 degrés en se décomposant.

Traité par l'acide chlorhydrique, en solution méthylique, il fournit un éther dibromé, $C^2H^2(C^{22}H^{10}O^4Br^2)$, en atomes :

$$C^{10}H^9Br^2(CO^2.CH^3),$$

qui cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 157 degrés.

Acide α-bromo-α-méthylindène-carbonique.

Équiv... $C^{22}H^9BrO^4$.
Atom... $C^{11}H^9BrO^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CBr(CH^3) \\ CH \end{matrix}\right\rangle C.CO^2H$.

Lorsqu'on attaque l'acide méthylindène-carbonique par une molécule de brome, en présence de l'acide acétique, il se dégage une molécule d'acide bromhydrique et on obtient le dérivé monobromé ci-dessus.

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fusibles à 245 degrés; il est peu soluble dans l'alcool et dans la benzine.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{22}H^9BrO^4)$, est en petits cristaux aplatis, fusibles à 98-100 degrés. Il se forme par éthérification de l'acide bromé, ou encore par bromuration directe du méthylindène-carbonate de méthyle. Dans le premier cas, il faut faire réagir le gaz bromhydrique sur une solution méthylique de l'acide; car, avec l'acide chlorhydrique, on obtient l'éther méthylique de l'*acide chlorométhylindène-carbonique:*

$$C^2H^2(C^{22}H^9ClO^4),$$

corps qui cristallise en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 84 degrés. Cette curieuse réaction est sans précédent (Roser).

Quant à la production par l'éther méthylique, elle s'explique par la formation du produit d'addition dibromé, avec élimination d'acide bromhydrique :

$$C^2H^2(C^{22}H^{10}O^4Br^2) = HBr + C^2H^2(C^{22}H^9BrO^4);$$

ou, si l'on veut, dans la théorie atomique :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(CH^3) \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C.CO^2H; \qquad C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CBr(CH^3) \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle CBr.CO^2H;$$

Acide libre. — Dibromure.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CBr(CH^3) \\ CH \end{matrix} \right\rangle C.CO^2H.$$

Acide monobromé.

IV

ACIDE CYNNAMÉNYLCROTONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^4 = C^{16}H^6(C^8H^6O^4)$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^2 = C^8H^7.C^2H^4.CO^2H$.

Préparé par Perkin en chauffant à 160-165 degrés un mélange d'aldéhyde cinnamique, d'anhydride propionique et de propionate de sodium.

L'essence de pétrole bouillant l'abandonne par le refroidissement en prismes obliques, transparents, fusibles à 157-158 degrés; il est assez soluble dans l'alcool.

Le *sel sodique*, $C^{24}H^{11}NaO^4$, est peu soluble et cristallin.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont des précipités floconneux, fort peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition.

Le *sel de magnésium* est plus soluble et cristallisable.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{11}AgO^4$, est très soluble dans l'eau.

V

ACIDE CINNAMÉNYLANGÉLIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{14}O^{4} = C^{16}H^{6}(C^{10}H^{8}O^{4})$.
Atom... $C^{14}H^{14}O^{2} = C^{8}H^{7}.C^{4}H^{6}.CO^{2}H$.

On le prépare avec l'aldéhyde cinnamique, le butyrate de sodium et l'anhydride butyrique (Perkin).

Il fond à 125-127 degrés. Il est sous forme de petits cristaux, peu solubles dans le pétrole, solubles dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{26}H^{13}AgO^{4}$, est légèrement soluble dans l'eau, surtout à chaud.

BIBLIOGRAPHIE

Baeyer. — Acide o-phénylpropiolique nitré. *Soc. chim.*, XXXV, 158.
— Sur les combinaisons du groupe indigo : acide isatogénique. *Soc. chim.*, XXXVII, 220.
Barisch. — Acides monobromocinnamiques : leur transformation en acide phénylpropiolique *Soc. chim.*, XXXV, 117.
— Acide o-nitrocinnaménylacrylique. *Soc. chim.*, XLVI, 400.
Drewsen. — Dérivés de l'acide p-nitrocinnamique : acide p-nitrophénylpropiolique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 410.
Erlenmeyer. — Sur la prétendue synthèse de l'acide cinnamique par le procédé de Swarts. *Soc. chim.*, XL, 47.
Glaser. — Dérivés cinnamiques : découverte de l'acide phénylpropiolique. *Soc. chim.*, X, 283.
— Transformation de l'acide phénylpropiolique en acétényIbenzine. *Soc. chim.*, XII, 152.
— Synthèse de l'acide propiolique. *Soc. chim.*, XIII, 77.
Müller (C.-L.). — Acide o-nitrophénylpropiolique. *Soc. chim.*, XLVIII, 439.
— Acide p-nitrophénylpropiolique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 438.
Müller (W.). — Acide m-phénylpropiolique. *Soc. chim.*, XLVIII, 631.
Perkin. — Acide cinnaménylamylique. *Soc. chim.*, XXIX, 35.
Rosenstiehl. — Sur l'indigotine artificielle : acide o-phénylpropiolique. *Soc. chim.*, XXXV, 155.
Roser. — Acide α-méthylindonaphtène-β-carbonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 575 ; I, 827 (3).
Stuart. — Action des acides cinnamique et salicylique sur l'acide malonique : acide cinnamylacrylique. *Soc. chim.*, XLVIII, 178.

CHAPITRE VII

HUITIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^4$.

Les corps qui appartiennent à cette famille comprennent les acides naphtoïques, qui sont à la naphtaline ce que l'acide benzoïque est à la benzine :

$$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4.$$
$$C^{20}H^8 + C^2O^4 = C^{22}H^8O^4.$$

L'acide α-naphtylacétique et l'acide hexahydro-p-anthracène-carbonique appartiennent également à la même série.

I

ACIDES $C^{22}H^8O^4$.

ACIDES NAPHTOIQUES.

I. — Acide α-naphtoique.

Équiv... $C^{22}H^8O^4$.
Atom... $C^{11}H^8O^2 = C^{10}H^7.CO^2H$.

Syn. — *Acide α-naphtylcarboxylique, Acide ménaphtoxylique.*

Il a été découvert par Hofmann, en 1867, en soumettant à la distillation sèche l'oxalate de naphtylamine, ce qui fournit le naphtylformiamide, corps que l'acide chlorhydrique transforme à chaud en α-cyanure de naphtyle ou nitrile α-naphtoïque, par soustraction d'une molécule d'eau :

$$C^2O^2(C^{20}H^9Az) = H^2O^2 + C^{22}H^7Az.$$

Pour effectuer ces réactions, on distille une molécule de naphtylamine avec un peu plus d'une molécule d'acide oxalique, ce qui fournit un mélange qu'on additionne d'acide chlorhydrique concentré et qu'on soumet à un fort courant de vapeur d'eau : il se volatilise une huile aromatique, plus dense que l'eau et qui se concrète peu à peu en une masse cristalline. En la faisant bouillir avec

de la soude caustique, elle dégage de l'ammoniaque; traitée par l'acide chlorhydrique, la solution filtrée donne un précipité blanc, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante :

$$C^{22}H^7Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{22}H^8O^4.$$

Le nitrile α-naphtoïque prend encore naissance :

1° Lorsqu'on distille à une douce chaleur, dans une cornue de grès, l'α-sulfonaphtalate de potassium avec la moitié de son poids de cyanure de potassium (Merz) :

$$C^{20}H^7KS^2O^6 + C^2AzK = S^2K^2O^6 + C^{20}H^7.C^2Az;$$

2° Quand on fait passer des vapeurs d'α-bromonaphtaline sur du cyanure jaune mélangé à du sable et chauffé au rouge; si on chauffe seulement au rouge sombre, le rendement est faible (Merz et Weith). On peut encore plus simplement faire passer un mélange de naphtaline et de cyanogène dans un tube chauffé au rouge (M. et W.). Avec le bromure de cyanogène, on n'obtient que de l'acide cyanhydrique et de la naphtaline bromée;

3° Dans la désulfuration, par le cuivre divisé, du sulfocarbonaphtalide (Weith) :

$$C^2S^2(C^{20}H^7AzH)^2 = S^2 + C^{20}H^7C^2Az + C^{20}H^9Az;$$

4° En chauffant l'α-trinaphtylphosphate, $Ph(C^{20}H^7)O^8$, avec du cyanure de potassium (Heim); ou en chauffant le formyl-α-naphtalide avec de la limaille de zinc, dans un courant d'hydrogène (Gasiorowski, Merz).

Suivant V. Meyer, on obtient du naphtoate de sodium lorsqu'on chauffe de l'α-naphtylsulfite de potassium avec du formiate de sodium.

5° L'aldéhyde α-naphtoïque, provenant de l'oxydation de l'α-naphtylcarbinol, est très oxydable : exposé au contact de l'air, il se transforme rapidement en acide α-naphtoïque (Lodter et Bamberger).

Eghis a préparé l'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{22}H^8O^4)$, en faisant réagir, d'après le procédé de Wurtz, l'amalgame de sodium sur un mélange formé de naphtaline monobromée et d'éther chloroxycarbonique.

Enfin, d'après Gattermann et Smidt, on obtient l'*amide α-naphtoïque* en ajoutant peu à peu du chlorure d'aluminium finement pulvérisé dans un mélange sulfocarbonique de naphtaline et de chlorure d'urée :

$$C^2H^3ClAzO^2 + C^{20}H^8 = HCl + C^{22}H^9AzO^2.$$

L'amide formé, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, est ensuite traité par une lessive concentrée de potasse :

$$C^{20}H^9AzO^2 + KHO^2 = AzH^3 + C^{20}H^7KO^4.$$

Pour préparer l'acide α-naphtoïque, Merz et Muhläuser distillent dans un

tube de fer forgé, par portions de 250 grammes, un mélange formé de 1 partie de cyanure pour 2 parties d'α-sulfonate de sodium. Il passe, à la distillation, un liquide oléagineux qui fournit à la saponification, avec une lessive alcaline, les 4/5 de son poids d'acide naphtoïque; la saponification est lente, car elle exige deux ou trois jours de chauffe au réfrigérant ascendant, avec une lessive alcoolique de soude. Il faut employer 5 parties d'alcool pour 1 partie de cyanonaphtaline et 1 partie de soude caustique.

L'opération achevée, on distille l'alcool, on reprend le résidu par l'eau, on filtre pour séparer un peu de naphtaline et on précipite par l'acide chlorhydrique. Il est bon de décolorer au besoin la solution saline par le charbon animal ou le permanganate de potassium.

La préparation du sulfonaphtalate est facile : on chauffe 3 parties de naphtaline avec 4 parties d'acide sulfurique; après quelques heures, on sépare l'excès de naphtaline par l'eau, et l'excès d'acide sulfurique par un lait de chaux, puis on neutralise par la soude. Lorsqu'on opère en grand, la séparation des isomères α et β n'est pas nécessaire.

Bossneck effectue la saponification au moyen de l'acide chlorhydrique, à une température de 200 degrés.

Bamberger et Philip chauffent en vase clos, à 160 degrés, 120 parties de naphtonitrile et 175 parties de soude caustique avec 550 centimètres cubes d'alcool à 90 degrés. Il se dépose, par refroidissement, une bouillie cristalline de sel sodique qu'on décompose par un acide minéral.

Ekstrand commence par préparer le naphtonitrile par distillation sèche du naphtaline-sulfonate sodique et du ferrocyanure de potassium, d'après la méthode de Witt. L'opération peut être faite en grand dans une sorte de poêle en fonte dont le couvercle, muni d'un ajutage, permet de recueillir le produit distillé. On traite dans cet appareil 700 grammes de sulfonate pour 500 grammes de ferrocyanure sec. Le produit brut, lavé à l'eau, est soumis à la distillation : il passe de 280 à 311 degrés un liquide qui se prend en une masse cristalline, fusible à 37 degrés. C'est un mélange de naphtonitrile α et β, dans lequel domine le premier. On le saponifie par la soude, on met les acides en liberté par l'acide chlorhydrique et on les fait bouillir avec de l'eau de chaux : le sel α entre en dissolution, tandis que le sel β reste en grande partie indissous. Cette méthode donne donc surtout l'acide α-naphtoïque.

Le rendement en naphtonitrile brut est de 37 pour 100 du naphtaline-sulfonate de sodium.

Au-dessus de 311 degrés, on recueille à la distillation un liquide huileux, cristallisable, contenant le soufre, l'éther naphtylène-thionaphtalique d'Ekstrand, $C^{60}H^{20}S^2O^2$, en atomes :

$$C^{30}H^{20}SO = C^{10}H^7.S.C^{10}H^6.O.C^{10}H^7.$$

L'acide α-naphtoïque cristallise dans l'alcool ordinaire en aiguilles, fusibles à 160 degrés (M.), à 161 degrés (W.); il se dépose dans l'eau bouillante, par le refroidissement, en belles paillettes cristallines (H.). Il est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, très soluble dans l'alcool, surtout à chaud. A la

distillation sèche, avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en naphtaline :

$$C^{22}H^8O^4 = C^2O^4 + C^{20}H^8.$$

Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acide acétique et de l'acide phtalique (W.). Mis avec de l'eau et 3 parties de permanganate de potassium, la réaction devient si vive, au bout de quelques minutes, qu'il est nécessaire de refroidir le mélange : il y a formation d'une petite quantité d'un acide fusible à 156 degrés (Carstangen et Schertel).

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^7CaO^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles. Il se dissout à 15 degrés dans 95 parties d'eau et dans 19,5 parties d'alcool.

Le *sel de baryum* cristallise en aiguilles avec deux molécules d'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité anhydre, à peine cristallin, insoluble dans l'eau (M. et W.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{22}H^8O^4)$, est un liquide qui bout à 309 degrés (H.).

Le *chlorure*, $C^{22}H^7ClO^2$, est également liquide. Il bout à 297°,5 (H.).

Le *nitrile*, $C^{22}H^7Az$, cristallise dans la ligroïne en aiguilles, fusibles à 37°,5, bouillant à 296°,5 (H.).

ACIDES α-CHLORONAPHTOIQUES.

Équiv... $C^{22}H^7ClO^4$.
Atom... $C^{11}H^7ClO^2 = C^{10}H^6Cl.CO^2H$.

1° *Acide parachloré-α.*

$[CO^2H : Cl = 1.4']$.

SYN. — *Acide α-chloré fusible à 145 degrés.*

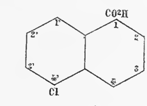


FIG. 46

Eskrand a préparé un dérivé chloré qu'il considère comme un acide p-chloré, en faisant passer un courant de chlore dans une solution acétique d'acide α-naphtoïque, en présence d'un peu d'iode, ou encore en échangeant le groupe nitré de l'acide p-nitronaphtoïque contre du chlore. Pour le préparer, on dissout l'α-naphtonitrile dans le sulfure de carbone, on ajoute un peu d'iode et on fait passer un courant de chlore jusqu'à la saturation. Le produit de la réac-

tion cristallise dans l'alcool en grandes aiguilles jaunes, fusibles à 145 degrés. On le chauffe en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique fumant.

L'acide α-chloré cristallise en aiguilles brillantes, sublimables, fusibles à 145 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, fort peu dans la benzine et dans l'acide acétique.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^6ClCaO^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles, solubles dans 116 parties d'eau, à la température ordinaire.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{22}H^7ClO^4)$, cristallise dans l'alcool en tablettes quadratiques, fusibles à 42 degrés (E.).

2° *Acide chloré-α (péri).*

[CO^2H : Cl = 1.1′].

SYN. — *Acide α-chloré fusible à 167 degrés.*

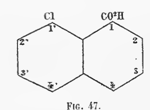


FIG. 47.

L'acide amido-α-naphtoïque (1.1′) ou péri-amido-α-naphtoïque est dissous dans une quantité calculée de soude, puis traité par une quantité équivalente de nitrite de potassium ; la solution est ensuite versée goutte à goutte dans de l'acide chlorhydrique fortement refroidi, ce qui fournit un produit qu'on traite par la méthode de Sandmeyer ; bref, le groupe amidogène se trouve remplacé par du chlore.

Cet acide monochloro–α-naphtoïque fond à 167 degrés.

Le *sel de calcium*,

$$C^{22}H^6ClCaO^4 + H^2O^2,$$

est soluble dans 40 parties d'eau à la température ordinaire

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{22}H^7ClO^4),$$

est en longues aiguilles incolores, fusibles à 50 degrés.

Acide dichloro-α-naphtoïque

Équiv... $C^{22}H^6Cl^2O^4$.
Atom... $C^{11}H^6Cl^2O^2$.

$[CO^2H : Cl : Cl = 1.1'.4']$.

Syn. — *Acide α-dichloré fusible à 186 degrés.*

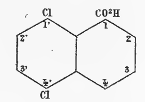


Fig. 48.

En dissolvant dans l'acide acétique l'acide précédent, ajoutant un peu d'iode et faisant passer un courant de chlore jusqu'à saturation, la solution abandonne au bout de quelque temps des houppes cristallines, fusibles à 186 degrés, très solubles dans l'alcool.

Le *sel de calcium* a pour formule :

$$C^{22}H^5Cl^2CaO^4 + H^2O^2.$$

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{22}H^6Cl^2O^4),$$

se prépare par double décomposition au moyen du sel d'argent et de l'iodure d'éthyle. Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 61 degrés.

Pour démontrer que le chlore est en position *para*, Ekstrand transforme l'acide chloro-α-naphtoïque en dérivé nitré ($Cl : AzO^2 = 1'.4'$) ; on réduit ce corps en liqueur chlorhydrique : il est alors transformé en un acide dichloré, dont l'éther éthylique fond à 61 degrés.

Acide trichloro-α-naphtoïque.

Équiv... $C^{22}H^5Cl^3O^4$.
Atom... $C^{11}H^5Cl^3O^2$.

Dans la chloruration de l'acide α-naphtoïque (1.4'), il reste une eau mère acétique qu'on sature de chlore à chaud. Une addition d'eau détermine alors la précipitation d'un dérivé trichloré, floconneux, qui cristallise dans l'eau bouillante en prismes, fusibles à 163-164 degrés (E.).

Acide bromonaphtoïque.

Équiv... $C^{22}H^{7}BrO^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{7}BrO^{2} = C^{10}H^{6}Br.CO^{2}H$.

$(CO^{2}H : Br = 1.4')$.

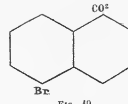


Fig. 49.

Il a été obtenu par Hausamann en prenant pour point de départ l'α-bromocyanaphtaline, $C^{20}H^{6}BrC^{2}Az$, qu'on prépare en ajoutant du brome, en quantité théorique, à une solution sulfocarbonique du nitrile correspondant. En chassant à l'ébullition l'acide bromhydrique et le dissolvant, il reste une poudre blanche qu'on fait cristalliser dans l'éther bouillant ou dans le chloroforme. On obtient ainsi des aiguilles jaunâtres, qui deviennent incolores par sublimation et qui fondent à 157 degrés. On chauffe ce corps en tubes scellés, vers 110-150 degrés, avec de la soude alcoolique, on distille l'alcool, on dissout le résidu dans l'eau et on précipite le soluté par l'acide chlorhydrique.

On obtient le même corps en ajoutant directement du brome dans une solution acétique, concentrée et chaude, d'acide α-naphtoïque, additionnée d'un peu d'iode (Ekstrand); ou encore, en attaquant par le brome l'α-naphtoate d'argent, d'après la méthode de Péligot.

Il cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique bouillant en grains cristallins, fusibles à 242 degrés (H.), à 246 degrés (E.), donnant de fines aiguilles à la sublimation. Il est à peine soluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, assez soluble à chaud; la benzine le dissout aisément.

Lorsque la saponification du nitrile bromé est faite à l'ébullition et non en tubes scellés, on obtient un naphtamide bromé, $C^{22}H^{6}Br(AzH^{2})O^{2}$, corps insoluble dans l'eau, cristallisant dans l'alcool bouillant en larges aiguilles, fusibles à 240 degrés (E.).

L'*α-bromonaphtoate de potassium*, $C^{22}H^{6}BrKO^{4} + Aq$, est une poudre amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de calcium*, $2\,C^{22}H^{6}BrCaO^{4} + 3\,Aq$, est en grains cristallins, solubles dans 66,5 parties d'eau à 20 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{6}BrBaO^{4} + 3\,Aq$, cristallise en aiguilles, solubles dans 59 parties d'eau à 21 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{6}BrAgO^{4}$, est anhydre et pulvérulent (H.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{22}H^7BrO^4)$, cristallise en tables incolores, fusibles à 48-49 degrés (E.).

Acide tétrabromonaphtoïque.

Équiv... $C^{22}H^4Br^4O^4$.
Atom... $C^{11}H^4Br^4O^2 = C^{10}H^3Br^4.CO^2H$.

Obtenu par Hausamann en chauffant en tubes scellés, vers 350 degrés, l'acide α-naphtoïque avec quatre à cinq molécules de brome. Dans cette réaction, il se forme plusieurs produits de décomposition.

Il est en petits grains cristallins, fusibles à 239 degrés, sublimables en fines aiguilles. Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, peu soluble dans la benzine froide et dans les alcalis; son meilleur dissolvant est l'acide acétique glacial.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^3Br^4BaO^4$, est pulvérulent, insoluble dans l'eau (H.).

ACIDES NITRONAPHTOIQUES.

Équiv... $C^{22}H^7(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{11}H^7(AzO^2)O^2 = C^{10}H^6(AzO^2).CO^2H$.

L'acide α-naphtoïque se nitre plus facilement que son isomère β et semble susceptible de fournir des produits de substitution plus avancés.

Lorsqu'on ajoute un mélange d'acide α et de salpêtre dans de l'acide sulfurique concentré, il se manifeste immédiatement une coloration jaune; on achève l'attaque au bain-marie et on purifie le produit nitré par sublimation (Küchenmeister).

Ekstrand ajoute à une solution concentrée d'acide α, dans l'acide acétique glacial, un excès d'acide nitrique fumant et chauffe le tout au bain-marie : par le refroidissement, il se sépare en acide nitré fusible à 239 degrés. En étendant d'eau la liqueur mère, on obtient une masse qu'on dissout dans le carbonate sodique, puis qu'on précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide nitré, qui se sépare, est dissous dans l'alcool chaud : par le refroidissement, il se sépare d'abord l'acide fusible à 239 degrés, puis, en concentrant, un acide qui fond à 215 degrés.

1° *Acide α-nitré (péri).*

$(CO^2H : AzO^2 = 1.1')$.

(Acide nitro-α-naphtoïque fusible à 215 degrés).

FIG. 50.

Il cristallise dans l'alcool en prismes assez volumineux, qui exigent 259 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire, mais qui sont plus solubles à chaud ; il est très soluble à chaud dans l'alcool, beaucoup moins à froid, encore moins dans l'éther et la benzine.

Traité par le permanganate, en solution alcaline, il fournit un acide qui cristallise en lamelles, probablement de l'acide oxynaphtalique, mais la réaction n'est pas nette : il se forme plusieurs autres produits difficiles à séparer. Avec l'acide nitrique d'une densité de 1,3, on obtient un corps qui cristallise en lamelles fusibles à 169 degrés, la β-*dinitronaphtaline* de Beilstein et Kürbatoff ; le mélange nitrosulfurique engendre de l'acide trinitronaphtoïque et de la β *trinitronaphtaline* (Ekstrand). Avec le permanganate, Graeff a pu isoler de l'acide nitronaphtalique fusible à 212-220 degrés, accompagné d'une petite quantité d'un corps neutre. Dissous dans l'ammoniaque et additionné d'une quantité calculée de sulfate ferreux, il laisse déposer, par une addition d'acide acétique, des aiguilles violettes, fusibles à 178-179 degrés, constituant l'*amido-α-naphtoïde*. Chauffé à 140 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se transforme en dichloronaphtostyril, $C^{22}H^5Cl^2AzO^2$, tandis qu'on obtient seulement le chloronaphtostyril, $C^{22}H^6ClAzO^2$, avec une solution alcoolique additionnée d'acide chlorhydrique fumant et d'étain, corps qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{22}H^6(AzO^4)O^4 + HCl + 2H^2 = 3H^2O^2 + C^{22}H^6ClAzO^2,$$

en atomes :

$$C^{11}H^6ClAzO = C^{10}H^5Cl(AzH).CO.$$

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^6Ca(AzO^4)O^4 + 3\,Aq$, cristallise en tablettes, solubles dans 160 parties d'eau froide.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^6Br(AzO^4)O^4 + 3\,Aq$, est en fines aiguilles jaunes, solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{22}H^6Pb(AzO^4)O^4$, cristallise en prismes jaunâtres, qui retiennent un équivalent d'eau de cristallisation.

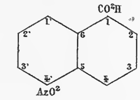
L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, qui se prépare au moyen du sel

d'argent et de l'éther méthyliodhydrique, cristallise dans l'alcool en octaèdres qui fondent à 68-69 degrés.

L'acide fusible à 195-196 degrés, obtenu autrefois par Ekstrand, ne paraît être autre chose que l'acide fusible à 215 degrés, à l'état impur.

2° *Acide β-nitré.*

$[CO^2H : AzO^2 = 1.4'(?)]$.



(Acide nitro-β-naphtoïque fusible à 239-240 degrés).

Fig. 51.

Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 239 degrés (Ekstrand), à 241-242 degrés (Graeff). Il est beaucoup moins soluble que son isomère, car il exige 4820 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire; il est également moins soluble dans l'alcool, quoique très soluble à chaud dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique glacial, véhicules qui l'abandonnent presque complètement par le refroidissement.

Traité par l'ammoniaque et le sulfate ferreux, il se transforme en acide amidonaphtoïque, $C^{22}H^7(AzH^2)O^4$, corps peu soluble dans l'éther, que l'eau bouillante décompose, et qui fond à 211-212 degrés.

Le *sel de potassium*, $C^{22}H^6K(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, est cristallin (G.). Il en est de même du sel de sodium, qui retient cinq molécules d'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^6Ca(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, cristallise en prismes. Il est anhydre à 140 degrés et soluble dans 160 parties d'eau.

Le *sel de baryum*, $5\,C^{22}H^6Ba(AzO^4) + BaO.10\,Aq$, cristallise en petits mamelons, peu solubles dans l'eau.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise en fines aiguilles jaunes, solubles dans l'acide acétique, fusibles à 109-110 degrés (G.).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, se dépose par le refroidissement d'une solution alcoolique chaude en aiguilles incolores, fines, chevelues, fondant vers 92 degrés (E.).

L'*éther isopropylique*, $C^6H^6[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise dans l'alcool en masses fusibles à 101 degrés (G.).

Le *nitrile*, $C^{22}H^6(AzO^4)Az$, que Graeff a préparé par nitration directe, fond à 205 degrés.

3° *Acide γ-nitré.*

Obtenu par Graeff en chauffant le nitrile correspondant à 150-160 degrés, pendant cinq heures, avec de l'acide chlorhydrique saturé à zéro.

Il se sublime en aiguilles fusibles à 255 degrés; il est assez soluble dans les dissolvants ordinaires. Il est encore mal connu.

Le *naphtonitrile*, $C^{20}H^6(AzO^4),C^2Az$, qui accompagne le nitrile de l'acide β, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, qui fondent à 152-153 degrés. Il est peu soluble dans la ligroïne, facilement soluble dans la benzine et le chloroforme, plus soluble dans l'eau bouillante que l'isomère fusible à 205 degrés (G.).

ACIDES DINITRONAPHTOIQUES.

Équiv... $C^{22}H^6(AzO^4)^2O^4$.
Atom... $C^{11}H^6(AzO^2)^2O^2 = C^{10}H^5(AzO^2)^2.CO^2H$.

1° *Acide α.*

$(CO^2H : AzO^2 : AzO^2 = 1.4.4')$.

Fig. 52.

Il se forme lorsqu'on attaque l'acide naphtoïque par l'acide nitrique bouillant, ou encore au moyen de ce dernier et de l'acide β-nitro-α-naphtoïque.

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 263-265 degrés; il est peu soluble dans l'eau chaude, la benzine et l'éther, très soluble dans l'acide acétique glacial et dans l'alcool, surtout à chaud; on peut le sublimer sans décomposition.

Il donne, par réduction, avec l'étain et l'acide chlorhydrique, la *diamidonaphtaline* d'Aguiar, fusible à 64-65 degrés:

$$C^{22}H^6(AzO^4)^2O^4 + 6H^2 = 4H^2O^2 + C^2O^4 + C^{20}H^6(AzH^2)^2.$$

En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans sa dissolution ammoniacale, le mélange prend une coloration rouge. On chasse au bain-marie l'hydrogène sulfuré, on filtre, on ajoute de l'acide acétique : il se fait un précipité bleu, d'un éclat foncé, peu soluble dans les dissolvants usuels, donnant des sels alcalins solubles, tandis que ceux de baryum et de calcium sont des précipités amorphes d'un bleu noir. Ce composé est très stable, car il résiste

à l'étain et à l'acide chlorhydrique. Ekstrand lui attribue la formule, peu probable, $C^{66}H^{18}Az^{6}S^{2}O^{12}$.

L'*α-dinitronaphtoate de calcium*, $C^{22}H^{5}Ca(AzO^{4})O^{4} + 3\,Aq$, cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau chaude.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{22}H^{6}(AzO^{4})O^{4}]$, se dépose dans l'alcool en fines aiguilles, qui fondent à 143 degrés (E.).

2° *Acide β.*

Il prend naissance, à côté du précédent, et d'un peu d'*α-dinitronaphtaline*, lorsqu'on chauffe modérément l'acide β-nitro-α-naphtoïque avec de l'acide nitrique fumant. Par le refroidissement, l'acide α se dépose, tandis que les eaux mères retiennent en dissolution les isomères β et γ, fusibles à 215 et 218 degrés. Pour les isoler, on ajoute de l'eau à la liqueur acide, on reprend le précipité par un soluté de carbonate sodique, qui laisse de côté la naphtaline dinitrée. Par évaporation, le sel β se dépose le premier; on le lave à l'eau froide et on le purifie par cristallisation. On précipite l'acide libre par l'acide chlorhydrique, on le lave et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Il est alors en aiguilles ou en lamelles soyeuses, fusibles à 215 degrés, peu solubles dans l'eau bouillante, la benzine et la ligroïne, très solubles à chaud dans l'alcool et dans l'éther.

Traitée par un courant d'acide sulfhydrique, sa solution ammoniacale devient rouge; en la chauffant au bain-marie pour chasser le gaz en excès, ajoutant de l'acide acétique, filtrant rapidement et neutralisant la liqueur filtrée par la soude, il se produit bientôt un précipité cristallin, en fines aiguilles jaunes, constituant l'acide nitramido-α-naphtoïque, $C^{22}H^{6}(AzO^{2})(AzH^{2})O^{4}$.

Le *β-dinitronaphtoate de sodium*, $C^{22}H^{5}Na(AzO^{4})^{2}O^{4}$, est peu soluble dans l'eau.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{22}H^{6}(AzO^{4})O^{4}]$, cristallise dans l'alcool en aiguilles fines, incolores, fusibles à 137 degrés (E.). Il est beaucoup moins soluble dans l'alcool que les éthers des autres acides nitrés.

3° *Acide γ.*

$(CO^{2}H : AzO^{2} : AzO^{2} = 1 : 1'.4')$.

Fig. 53.

Il se trouve, en même temps que l'isomère β, dans les eaux mères qui résultent de l'action de l'acide nitrique fumant sur l'acide β-nitro-α-naphtoïque, fusible

à 239 degrés. On sépare les deux isomères en saturant de gaz chlorhydrique leur solution alcoolique : l'acide β seul s'éthérifie et entre en dissolution. En faisant digérer avec de l'ammoniaque le résidu, et précipitant le soluté par l'acide chlorhydrique, on recueille un produit qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'acide γ cristallise en prismes d'un jaune foncé, fusibles à 218 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude. Par réduction, il donne l'*amidonaphtostyrile*, qu'on représente par le schéma suivant :

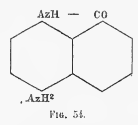


Fig. 54.

Le *γ-nitronaphtoate de calcium*, $C^{22}H^5Ca(AzO^2)^2O^4 + 7$ Aq, cristallise en aiguilles jaunes, brillantes, solubles dans l'eau.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^6(AzO^4)O^4]$, préparé par l'action de l'éther éthyliodhydrique sur le sel d'argent, se dépose dans l'alcool en aiguilles fusibles à 129 degrés.

ACIDES TRINITRONAPHTOIQUES.

Équiv... $C^{22}H^5(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{11}H^5(AzO^2)O^2 = C^{10}H^4(AzO^2)^3.CO^2H$.

1° *Acide α.*

Lorsqu'on ajoute de l'acide α-nitronaphtoïque, fusible à 215 degrés, dans un mélange refroidi d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, la solution laisse déposer, au bout de quelques heures, de la β-trinitronaphtaline fusible à 212-213 degrés. Par une affusion d'eau, l'eau mère donne un précipité qu'on purifie par dissolution dans l'ammoniaque, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool bouillant.

L'acide α-trinitré cristallise en aiguilles brunâtres, fusibles à 283 degrés; il possède une saveur amère très prononcée.

2° *Acide β.*

On chauffe au bain-marie une dissolution de l'acide dinitro-α-naphtoïque, fusible à 265 degrés, dans l'acide nitrosulfurique. On précipite par l'eau, on filtre, on lave et on reprend par l'alcool, qui enlève l'acide fusible à 236 degrés, en laissant de côté l'isomère fusible à 293 degrés. Par des cristallisations dans

l'alcool concentré, on obtient des aiguilles fusibles à 236 degrés, très solubles dans l'alcool.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^5(AzO^4)^3O^4]$, est en aiguilles moins solubles dans l'alcool que l'acide libre, fusibles à 191 degrés (E.).

3° *Acide* γ.

Cet acide se forme, en quantité prédominante, en même temps que le précédent, lorsqu'on élève la température et qu'on prolonge l'action de l'acide nitrosulfurique.

Purifié par cristallisation dans l'acide acétique, il se dépose sous forme de petits cristaux qui fondent à 293 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^5(AzO^4)^3O^4]$, cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 150 degrés (E.).

ACIDES CHLORONITRONAPHTOIQUES.

Équiv... $C^{22}H^6Cl(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{11}H^6Cl(AzO^2)O^2 = C^{10}H^5Cl(AzO^2).CO^2H$.

1° *Acide parachloronitré.*

$[CO^2H : AzO^2 : Cl = 1.1'.4'(?)]$.

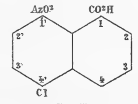


Fig. 55.

L'acide chloronitro-α-naphtoïque a été obtenu par Ekstrand en attaquant par l'acide nitrique fumant l'acide chloronaphtoïque fusible à 245 degrés.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles prismatiques, très solubles dans l'alcool bouillant, fondant en se décomposant à 224-225 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^6Cl(AzO^4)O^4]$, est très soluble dans l'alcool. Il cristallise en tablettes qui fondent à 121 degrés.

2° *Acide nitrochloro-α-naphtoïque fusible à 227 degrés.*

Obtenu par Ekstrand en faisant réagir l'acide nitrique fumant sur l'acide perchloro-α-naphtoïque (1.1').

Il fond à 227 degrés.

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4[C^{22}H^6Cl(AzO^4)O^4],$$

fond à 84 degrés.

Acide dichloro-α-naphtoïque nitré.

Équiv... $C^{22}H^5Cl^2(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{11}H^5Cl^2(AzO^2)O^2$.

Il se forme lorsqu'on traite l'acide dichloro-α-naphtoïque (1'.4') par l'acide nitrique fumant.

Il fond à 165 degrés (E.).

ACIDE BROMONITRONAPHTOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^6Br(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{11}H^6Br(AzO^2)O^2 = C^{10}H^5Br(AzO^2)CO^2H$.

$(CO^2H : AzO^2 : Br = 1 : 1' : 4')$.

Cet acide, qui possède la même constitution que le précédent, se prépare au moyen de l'acide nitrique fumant et de l'acide bromo-α-naphtoïque.

Il cristallise dans l'alcool en fins prismes, jaunâtres, fusibles vers 260 degrés.

II. — Acide β-naphtoique.

Équiv... $C^{22}H^8O^4$.
Atom... $C^{11}H^8O^2 = C^{10}H^7.CO^2H$.

Syn. — *Acide isonaphtoïque, Carboxynaphtaline*

Il a été obtenu pour la première fois par Merz et Mülhauser, en 1869, en attaquant la β-cyanaphtaline par la potasse alcoolique bouillante, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. On distille l'alcool, on étend d'eau, et on précipite par l'acide chlorhydrique; il se précipite des flocons cristallins, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

Wieth l'a préparé de la même manière et a décrit plusieurs de ses dérivés.

En chauffant l'acide abiétique, ou même la colophane, par portions de 20 grammes, avec dix fois son poids de poudre de zinc, dans un tube à combustion traversé par un courant d'hydrogène, Ciamician a obtenu un liquide distillé, rouge brun, auquel la vapeur d'eau enlève du toluène et de la m-éthylméthylbenzine, $C^{18}H^{12}$. Soumise à une nouvelle distillation sur du zinc, dans un courant d'hydrogène, la partie non volatile fournit un produit qui donne par distillation fractionnée un produit huileux, la méthylnaphtaline, $C^{22}H^{10}$, que l'acide nitrique convertit par oxydation en acide isonaphtoïque :

$$C^{22}H^{10} + 3O^2 = H^2O^2 + C^{22}H^8O^4.$$

En distillant avec du cyanure de potassium le phosphate β-naphtylique, Heim a obtenu jusqu'à 20 pour 100 du β-cyanure correspondant, nitrile qui se transforme par saponification en acide β-naphtoïque.

Merz et Gasiorowski ont obtenu le même nitrile en distillant avec de la limaille de zinc le formyl-β-naphtalide. Le rendement est de 10 à 12 pour 100 du poids du composé formique employé.

Pour préparer l'acide β-naphtoïque, on saponifie la β-cyanaphtaline avec une lessive de potasse alcoolique; l'opération, qui exige deux jours environ, se fait au réfrigérant ascendant; en vase clos, il ne faut que cinq à six heures. On emploie, pour 1 partie de cyanure, 1 partie de potasse caustique et 4 à 5 parties d'alcool.

L'opération terminée, on distille l'alcool, on reprend le résidu par l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique (M. et M.).

Wieth passe par le sel de calcium qu'il purifie, puis décompose par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans la ligroïne en aiguilles larges, soyeuses, fusibles à 182 degrés (corr. 184 degrés), passant à la distillation au-dessus de 300 degrés. Il est à peine soluble à froid dans l'eau et dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. A une haute température, les alcalis le dédoublent en acide carbonique et en naphtaline.

Les sels sont pour la plupart peu solubles dans l'eau.

Le *β-naphtoate de potassium*, $C^{22}H^7KO^4 + Aq$, cristallise en lamelles hygroscopiques jaunes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de sodium*, $C^{22}H^7NaO^4 + Aq$, présente les mêmes caractères.

Les *sels de calcium*, $C^{22}H^7CaO^4 + 2\,Aq$, *de baryum*, $C^{22}H^7BaO^4 + 2\,H^2O^2$, *de magnésium*, $C^{22}H^7MgO^4 + 5\,Aq$, sont des composés cristallisables, efflorescents : le premier, en cristaux prismatiques; le second, en aiguilles ou en lamelles incolores; le troisième, en aiguilles microscopiques. Ils sont peu solubles dans l'eau : le sel de calcium exige pour le dissoudre 1800 parties d'eau à 15 degrés; celui de baryum, 1400 parties d'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^7AgO^4$, est un précipité floconneux, à peu près insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool (W.).

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{22}H^8O^4)$, est un corps qui fond à 77 degrés et qui bout vers 290 degrés. Il cristallise en lamelles dans l'esprit de bois.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{22}H^8O^4)$, est un liquide qui bout à 307-308 degrés. Il cristallise en lamelles à basse température. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

L'*anhydride*, $C^{22}H^6O^2(C^{22}H^8O^4)$, cristallise dans l'éther en aiguilles ou en feuillets, fusibles à 133-134 degrés (H.). Il est peu soluble à froid dans l'éther, très soluble à chaud dans la benzine.

L'*anhydride* α-β, qu'on obtient en faisant réagir le chlorure de naphtoyle α sur le β-naphtoate de potassium, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 126 degrés.

Le *chlorure*, $C^{22}H^7ClO^2$, se prend par le froid en une masse cristalline, fusible

à 43 degrés. Il distille sans décomposition à 304-306 degrés. Il fournit les combinaisons suivantes :

Le β-*naphtamide*, $C^{22}H^7(AzH^2)O^2$, qu'on obtient en faisant réagir à 100 degrés le chlorure sur le carbonate d'ammonium. Il cristallise dans l'alcool en petites tables incolores, sublimables, fusibles à 192 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme ;

La β-*naphtoylurée*, $C^{22}H^6O^2(C^2H^4Az^2O^2)$, corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques, fusibles à 215 degrés ; elle est peu soluble dans la plupart des dissolvants ;

Le β-*naphtoylanilide*, $C^{22}H^6O^2(C^{12}H^7Az)$, qui est sous forme de lamelles brillantes, peu solubles à froid dans la benzine, l'éther et le chloroforme, solubles dans l'alcool, fusibles à 170 degrés ;

Le β-*naphtoyl-toluide*, qui se dépose dans l'alcool en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'éther et la benzine, solubles dans l'alcool et le chloroforme. Il fond à 191 degrés ;

Le β-*naphtoyl-naphtalide*, $C^{22}H^6O^2(C^{20}H^9Az)$, qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 157 degrés, peu solubles dans l'éther, davantage dans l'alcool, la benzine et le chloroforme (W.).

ACIDE CHLORONAPHTOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^7ClO^4$.
Atom... $C^{11}H^7ClO^2 = C^{10}H^6Cl.CO^2H$.

On chauffe pendant plusieurs heures, vers 150 degrés, le nitrile correspondant avec de l'acide chlorhydrique fumant.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 261 degrés (Ekstrand).

Le *nitrile chloré*, $C^{20}H^6Cl.C^2Az$, se prépare en faisant passer du chlore dans une solution acétique de nitrile β-naphtoïque, en présence d'un peu d'iode. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles qui fondent à 138 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{22}H^7ClO^4)$, se dépose dans l'alcool en aiguilles fusibles à 45 degrés (E.).

ACIDE DICHLORONAPHTOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^6Cl^2O^4$.
Atom... $C^{11}H^6Cl^2 = C^{10}H^5Cl^2.CO^2H$.

Il se prépare en faisant passer du chlore à chaud dans une solution acétique d'acide β-naphtoïque ; on fait bouillir à plusieurs reprises, avec un peu d'alcool, le produit de la réaction, afin d'enlever les dérivés monochlorés.

Il cristallise en aiguilles qui fondent à 291 degrés ; il est sublimable, peu soluble dans l'alcool, encore moins dans l'acide acétique.

Le *sel de calcium*, $2\,C^{22}H^5Cl^2CaO^4 + 5\,Aq$, est en petits prismes, qui exigent 3018 parties d'eau pour se dissoudre à froid.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{22}H^5Cl^2O^4)$, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles qui fondent à 66 degrés (E.).

ACIDE BROMONAPHTOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^7BrO^4$.
Atom... $C^{11}H^7BrO^2 = C^{10}H^6Br.CO^2H$.

Il résulte de l'action du brome sur l'acide β-naphtoïque et on l'obtient comme son isomère α.

Il cristallise en aiguilles sublimables, fusibles à 256 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, même à l'ébullition, fort peu dans l'alcool froid, l'éther et l'acide acétique.

Le *sel de potassium*, $2\,C^{22}H^6BrKO^4 + 5\,Aq$, est amorphe, moins soluble dans l'eau que son isomère α.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^6BrCaO^4 + 3\,Aq$, est en mamelons cristallins, qui exigent environ 5000 parties d'eau à 20 degrés pour se dissoudre.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^6BrBaO^4 + 3\,Aq$, cristallise en aiguilles dans 4300 parties d'eau à 21 degrés.

Le *nitrile bromé*, $C^{22}H^6BrAz$, se prépare en bromant le nitrile correspondant. Il cristallise en larges aiguilles, sublimables, fusibles à 148-149 degrés, peu solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, très solubles dans la benzine et le chloroforme.

ACIDE TRIBROMONAPHTOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^5Br^3O^4$.
Atom... $C^{11}H^5Br^3O^2 = C^{10}H^4Br^3.CO^2H$.

On le prépare en chauffant en vase clos l'acide β-naphtoïque avec un peu plus de trois molécules de brome contenant un peu d'iode; on porte finalement la température à 350 degrés. Le produit brut de la réaction renferme des produits de décomposition, notamment des naphtalines bromées : on le traite par l'ammoniaque bouillante, à plusieurs reprises. Ce traitement est assez pénible, à cause du peu de solubilité des sels de l'acide tribromé. Le sel ammoniacal cristallise par le refroidissement en belles aiguilles soyeuses.

L'acide libre est en fines aiguilles, sublimables, fusibles à 269-270 degrés; il est peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique; ces véhicules le dissolvent même à chaud et l'abandonnent par le refroidissement en petites aiguilles, à peu près insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans les alcalis, surtout en présence d'un excès de ces derniers.

Les *sels d'ammonium*, *de potassium* et *de sodium* cristallisent en belles aiguilles ou en lamelles, fort peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^4Br^3BaO^4$, est une poudre blanche, insoluble dans l'eau (Hausamann).

ACIDE TÉTRABROMONAPHTOIQUE.

Équiv... $C^{22}H^4Br^4O^4$.
Atom... $C^{11}H^4Br^4O^2 = C^{10}H^3Br^4.CO^2H$.

Il se prépare comme l'acide tribromé, mais en employant quatre à cinq molécules de brome.

Il est en cristaux granuliformes, fusibles à 259-260 degrés, sublimables en fines aiguilles, mais en se décomposant partiellement. Il se comporte comme son isomère α vis-à-vis des dissolvants.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^3Br^4BaO^4$, est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, anhydre à 120 degrés.

ACIDES NITRONAPHTOIQUES.

Équiv... $C^{22}H^7(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{11}H^7.(AzO^2)O^2 = C^{10}H^6(AzO^2).CO^2H$.

Lorsqu'on nitre l'acide β-naphtoïque, il se forme plusieurs dérivés isomériques, mononitrés, qu'on peut séparer au moyen des dissolvants, notamment de l'alcool et de l'éther. Ils ont été étudiés par Kuchenmeister et Ekstrand. Leur histoire est encore incomplète.

1° *Acide α-nitré.*

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 220 degrés. Il est très soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool chaud, l'acide acétique glacial.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^6Ca(AzO^4)O^4$, cristallise en petites aiguilles, solubles dans 388 parties d'eau froide. Il est anhydre à 140 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 82 degrés (E.).

2° *Acide β-nitré.*

Il a été obtenu par Graeff, en chauffant pendant cinq heures, à 150-160 degrés, le nitrile correspondant avec de l'acide chlorhydrique saturé à zéro.

Pour le préparer, on arrose l'acide β-naphtoïque avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,41; on chauffe ensuite à une douce chaleur. Ekstrand fait bouillir, pendant quelques instants, une solution acétique d'acide β-naphtoïque avec un excès d'acide nitrique fumant; on précipite par l'eau et on reprend le précipité par la soude : le sel de l'acide β-nitré cristallise le premier.

Il est en aiguilles fusibles à 295 degrés. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les autres dissolvants, comme l'éther, la ligroïne, la benzine, l'alcool, le sulfure de carbone, l'acide acétique glacial.

Le *sel de potassium*, $C^{22}H^6K(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, est en aiguilles brillantes, très solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium*, $C^{22}H^6Na(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, constitue des aiguilles minces, dorées.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^6Ca(AzO^4)O^4 + 3Aq$, est en petits feuillets, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^6Ba(AzO^4)O^4$, cristallise en tablettes.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise dans l'alcool en grandes aiguilles, d'un jaune clair, fusibles à 112 degrés.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise dans l'acide acétique en grosses aiguilles jaunes, fusibles à 109 degrés (G.), 110-111 degrés (E.). Il est très soluble dans l'acide acétique.

L'*éther isopropylique*, $C^6H^6[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, est également très soluble dans l'acide acétique. Il cristallise dans ce véhicule en aiguilles fusibles à 75-76 degrés.

3° *Acide γ-nitré.*

Obtenu par Ekstrand en nitrant l'acide β-naphtoïque. Pour le préparer, on chauffe au bain-marie l'éther éthylique avec de l'acide sulfurique concentré, on dissout dans l'ammoniaque, on précipite par l'acide chlorhydrique et on purifie l'acide par cristallisation dans l'alcool.

Il se dépose dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 269 degrés, très solubles dans l'alcool.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise en lamelles blanches, fusibles à 93 degrés (E.).

4° *Acide δ-nitré.*

Il se forme en petite quantité dans la préparation précédente. La partie peu soluble dans l'alcool est transformée en sel calcique. Ce qui se dépose en premier lieu est transformé en éther éthylique, qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne, puis dans l'alcool.

Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 288-289 degrés, peu solubles dans l'alcool.

Le *sel de sodium*, $C^{22}H^6Na(AzO^4)O^4 + 2H^2O^2$, est en petites aiguilles brunes, très solubles dans l'eau.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4[C^{22}H^7(AzO^4)O^4]$, cristallise dans la ligroïne en tablettes rhombiques, fusibles à 122 degrés (E.).

ACIDES DINITRONAPHTOIQUES.

Équiv... $C^{22}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{2} = C^{10}H^{5}(AzO^{4})^{2}.CO^{2}H$.

Lorsqu'on dissout l'acide β-naphtoïque dans l'acide nitrique fumant, il se forme deux dérivés dinitrés, qu'on sépare mécaniquement en évaporant lentement leur dissolution alcoolique.

1° *Acide α-dinitré.*

Il cristallise en longues et fines aiguilles, soyeuses, fondant à 226 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique glacial.

2° *Acide β-dinitré.*

Il se dépose sous forme de petits prismes rectangulaires, fusibles à 248 degrés. Il est très peu soluble dans la benzine, davantage dans l'alcool chaud, l'éther et l'acide acétique.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^{5}Ca(AzO^{4})^{2}O^{4}$, cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau chaude.

II

ACIDE α-NAPHTYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^{4} = C^{4}H^{3}(C^{20}H^{7})O^{4} = C^{20}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^{2} = C^{10}H^{7}.CH^{2}.CO^{2}H$.

Il a été préparé par Bössneck en chauffant pendant plusieurs heures, vers 160 degrés, l'acide α-naphtoylformique, $C^{24}H^{8}O^{6}$, avec 25 parties d'acide iodhydrique, d'une densité de 1,7 :

$$C^{24}H^{8}O^{6} + 2H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{24}H^{10}O^{4}.$$

Il cristallise en magnifiques aiguilles, soyeuses, incolores, fusibles à 131 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique.

Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et α-méthylnaphtaline :

$$C^{24}H^{10}O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{22}H^{10}.$$

Traité par le perchlorure de phosphore, il donne un chlorure acide, que le carbonate d'ammonium transforme en α-naphtylacétamide, $C^{24}H^9(AzH^2)O^2$; en atomes :

$$C^{12}H^{11}AzO = C^{10}H^7.CH^2.CO.AzH^2.$$

Purifié par cristallisation dans l'alcool, ce composé est sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 180-181 degrés, solubles dans l'eau chaude, la benzine, l'éther, l'acide acétique, le sulfure de carbone, inattaquables par la potasse aqueuse ou alcoolique.

Le *nitrile*, $C^{24}H^9Az$, en atomes :

$$C^{12}H^9Az = C^{10}H^7.CH^2.CAz,$$

s'obtient en petite quantité lorsqu'on distille le corps précédent avec l'anhydride phosphorique. C'est une huile jaunâtre, qui bout au-dessus de 300 degrés.

En faisant réagir deux molécules de protochlorure de phosphore sur trois molécules d'acide naphtylacétique, on obtient l'*α-naphtyléthényldiphényldiamine*, $C^{48}H^{20}Az^2$, en atomes :

$$\alpha C^{10}H^7.CH^2C\begin{cases} Az.C^6H^5 \\ AzH.C^6H^5, \end{cases}$$

sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 130°,5, solubles dans les acides et les dissolvants usuels. Le dérivé correspondant de l'acide naphtoïque, l'*α-naphtylméthényldiphényldiamine*, $C^{46}H^{18}Az^2$, est en aiguilles incolores, fusibles à 183 degrés (Bössneck).

III

ACIDE HEXAHYDRO-γ-ANTHRACÈNE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{16}O^4$.
Atom... $C^{15}H^{16}O^2$.

Lorsqu'on fait réagir l'acide iodhydrique, d'une densité de 1,7, avec le phosphore rouge sur l'acide γ-anthracène-carbonique, à une température de 220-230 degrés, il se forme un mélange de plusieurs acides hydrogénés, qu'on sépare par des cristallisations fractionnées dans l'alcool étendu. L'acide le moins soluble correspond à la formule ci-dessus. Il fond à 232 degrés ; il est soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme.

Les acides plus solubles, qui fondent de 150 à 200 degrés, paraissent renfermer surtout du tétrahydrure (Bornstein).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES NAPHTOÏQUES ET DE LEURS ISOMÈRES.

BAMBERGER et LODTER. — Sur l'aldéhyde α-naphtoïque. *Soc. chim.*, L, 579.
BAMBERGER et PHILIP. — Préparation de l'acide α-naphtoïque. *Soc. chim.*, XLVII, 797. Dérivés nitrés, *ibid.*, 797.
BATTERSHALL. — Dérivés α-sulfonaphtoïques. *Soc. chim.*, XVIII, 182.
— Dérivés isosulfonaphtoïques. *Soc. chim.*, XXII, 136.
BÖRNSTEIN. — Sur l'acide anthracène-carbonique dérivé du méthylanthraquinon : acide hexahydro-γ-anthracène-carbonique. *Soc. chim.*, XLII, 419.
BÖSSNECK. — Dérivés du cyanure d'α-naphtoyle. *Soc. chim.*, XXXIX, 491.
— Dérivés de l'acide α-naphtoïque. *Soc. chim.*, XL, 317.
— Sur la méthylnaphtaline. *Soc. chim.*, 573.
CARSTANGEN et SCHERTEL. — Oxydation de l'acide α-naphtylcarboxylique. *Soc. chim.*, XVI, 338.
CIAMICIAN. — Distillation de la colophane : acide isonaphtoïque. *Soc. chim.*, XXX, 382.
EKSTRAND. — Étude sur les acides nitronaphtoïques. *Soc. chim.*, XXXIV, 301.
— Sur les acides α-naphtoïques nitrés. *Soc. chim.*, XLV, 621.
— Sur quelques dérivés de la naphtaline. *Soc. chim.*, XLVI, 122.
— Sur les acides β-naphtoïques nitrés. *Soc. chim.*, XLVI, 128.
— Recherches sur les acides naphtoïques. *Soc. chim.*, XLVII, 223, 536 ; XLVIII, 195, 419.
EGHIS. — Formation de l'acide naphtaline-carboxylique au moyen de la naphtaline bromée et de l'éther chloroxycarbonique. *Soc. chim.*, XII, 171.
GASIOROWSKI et MERZ. — Préparation des nitriles et des acides carboxylés, en partant des amines aromatiques. *Soc. chim.*, XLIII, 335 ; XLV, 921.
GATTERMANN et SMIDT. — Synthèses d'acides aromatiques : acide α-naphtoïque. *Soc. chim.*, XLVIII, 177.
GRAEFF. — Sur la série de la naphtaline : acide nitronaphtoïque. *Soc. chim.*, XXXVIII, 458 ; XLII, 410.
HAUSAMANN. — Sur l'acide β-naphtoïque et son sel de calcium. *Soc. chim.*, XXVI, 317.
— Acides α- et β-naphtoïques. *Soc. chim.*, XXVIII, 215.
HEIM. — Transformation des phénols en nitriles : naphtonitriles. *Soc. chim.*, XL, 574.
HOFMANN. — Préparation des acides aromatiques au moyen des monamines homologues inférieures. *Soc. chim.*, IX, 484.
KÜCHENMEISTER. — Acides nitronaphtaliques. *Soc. chim.*, XIV, 413.
MERZ. — Transformation des carbures aromatiques en cyanures et en acides aromatiques. *Soc. chim.*, IX, 335.
MERZ et MULHAUSER. — Acide β-naphtoïque et ses dérivés salins. *Soc. chim.*, XII, 316.
— Préparation industrielle de l'acide naphtoïque. *Soc. chim.*, XIV, 431.
MERZ et WEITH. — Formation d'acides aromatiques en partant de leurs nitriles. *Soc. chim.*, XXIX, 167.
MEYER (V.). — Acide ménaphtoxylique ou α-naphtylcarboxylique. *Soc. chim.*, XIV, 321.
RAKOWSKI. — Réduction de l'acide mononitronaphtoïque. *Soc. chim.*, XIX, 267.
SCHÆFFER. — Dérivés des naphtols isomériques. *Soc. chim.*, XII, 313.
— Éther naphtylacétique. *Soc. chim.*, XII, 315.
VIETH. — Sels de l'acide β-naphtoïque. *Soc. chim.*, XXVI, 216.
WEITH. — Nitrile de l'acide α-naphtoïque. *Soc. chim.*, XX, 510.

CHAPITRE VIII

NEUVIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^4$.

GÉNÉRALITÉS.

Ces acides dérivent des carbures $C^{2n}H^{2n-14}$ de la même manière que les acides $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ dérivent des carbures $C^{2n}H^{2n-6}$, par suite de la fixation des éléments de l'acide carbonique sur leur molécule :

$$C^{24}H^{10} + C^2O^4 = C^{26}H^{10}O^4.$$

On arrive au même résultat en oxydant les dérivés alkylés du diphényle, ou même lorsqu'on enlève par l'acide iodhydrique de l'oxygène aux acides $C^{2n}H^{2n-16}O^6$, ou lorsqu'on fixe de l'hydrogène sur les acides $C^{2n}H^{2n-18}O^4$. En attaquant l'acide phénylbromacétique par les carbures aromatiques, benzine, toluène, etc., en présence de la limaille de zinc, le brome s'échange contre un radical $C^{2n}H^{2n-7}$:

$$C^4H^2Br(C^{12}H^5)O^4 + C^{12}H^6 = HBr + C^{28}H^{12}O^4.$$

Une méthode générale de synthèse consiste à traiter l'acide pyruvique, $C^6H^4O^6$, par les carbures benziniques, en présence de l'acide sulfurique, à basse température :

$$C^6H^4O^6 + 2\,C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{30}H^{14}O^4.$$

I

ACIDES $C^{26}H^{10}O^4$.

I. — Acide o-diphénylcarbonique.

Équiv... $C^{26}H^{10}O^4 = C^{14}H^5(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^{13}H^{10}O^2 = C^6H^5.C^6H^4.CO^2H$.

Syn. — *Acide phénylbenzoïque.*

Il a été préparé en 1872 par Fittig et Ostermair en attaquant par la potasse fondante le diphénylène-acétone, $C^{26}H^8O^2$:

$$C^{26}H^8O^2 + KHO^2 = C^{26}H^9KO^4.$$

Suivant Richter, il prend naissance, à côté de l'oxyde de carbonyldiphényle, lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de salicylate de sodium et de phosphate de phényle; on traite par la soude le produit de la réaction, ce qui fournit un sel sodique qu'on transforme en sel de baryum; en décomposant ce dernier par l'acide chlorhydrique, on obtient finalement des aiguilles incolores, fusibles à 110-111 degrés.

Pour le préparer, Schmitz introduit peu à peu du diphénylacétone dans de la potasse en fusion, à une température aussi basse que possible. Lorsque la masse a pris une couleur rouge mat, on laisse refroidir, on reprend par l'eau et l'on précipite la solution par l'acide chlorhydrique. On passe par le sel de baryum, qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

L'alcool bouillant l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles limpides, fusibles à 110-111 degrés; il est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, très soluble dans l'alcool chaud.

Tandis que l'acide azotique est sans action, le mélange chromique le transforme en eau et en acide carbonique, ce qui semble indiquer qu'il appartient à l'orthosérie. Fondu avec la potasse, il se dédouble en acide carbonique et en diphényle :

$$C^{26}H^{10}O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^4(C^{12}H^6).$$

Le *sel de potassium*, $C^{26}H^9KO^4 + H^2O^2$, cristallise en petits prismes limpides, à peine solubles dans la potasse concentrée, très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{26}H^9CaO^4 + H^2O^2$, est en petits cristaux peu solubles dans l'eau. Il donne à la distillation sèche du diphénylacétone, accompagné d'un peu de diphényle. Chauffé au rouge avec de la chaux éteinte, il se scinde en acides carbonique, diphényle et diphénylacétone.

Le *sel de baryum*, $C^{26}H^9BaO^4 + Aq$, n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid; il donne aisément des dissolutions sursaturées.

Le *sel d'argent*, $C^{26}H^9AgO^4$, est un précipité floconneux, qui cristallise dans l'eau chaude en petites aiguilles anhydres et limpides comme de l'eau.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{26}H^{10}O^4)$, est une huile incolore, épaisse, distillant vers 300 degrés, encore liquide à — 20 degrés (S.); il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Acide dibromodiphénylcarbonique.

Équiv... $C^{26}H^8Br^2O^4$.
Atom... $C^{13}H^8Br^2O^2 = C^{12}H^7Br^2.CO^2H$.

Obtenu par Holm en traitant par la potasse fondante le β-dibromodiphénylacétone.

Il cristallise en aiguilles fines, fusibles à 212 degrés; il est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *sel de baryum*, $C^{26}H^7Br^2BaO^4$, est insoluble dans l'eau et dans l'alcool (1).

(1) Holm, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XVI, 1082.

Acide nitrodiphénylcarbonique.

Équiv... $C^{26}H^9(AzO^4)O^4$.
Atom... $C^{13}H^9(AzO^2)O^2$.

SYN. — *Acide nitrophénylbenzoïque.*

Il se prépare facilement en ajoutant à froid l'acide phénylbenzoïque dans l'acide nitrique fumant.

Il cristallise dans l'alcool en tables clinorhombiques, fusibles à 221-222 degrés. Il est insoluble dans l'eau, très soluble à chaud dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{26}H^8Ba(AzO^4)O^4$, est sous forme de cristaux anhydres mamelonnés, solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium* présente les mêmes caractères.

II. — ACIDE M-DIPHÉNYLCARBONIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{10}O^4$.
Atom... $C^{13}H^{10}O^2 = C^6H^5.C^6H^4.CO^2H$.

Il a été obtenu par Schmidt et Schultz en oxydant l'isodiphénylbenzine par l'acide chromique, en solution acétique. Il prend naissance, à côté de l'isomère *para* et d'autres corps, lorsqu'on fond l'acide benzoïque avec la potasse caustique (Barth et Schreder).

L'acide benzoïque est chauffé par portions de 100 grammes avec six fois son poids de potasse caustique, jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs brunes ; le produit chaud et divisé est versé dans de l'acide sulfurique dilué. La solution filtrée abandonne par le refroidissement un résidu qu'on épuise par l'eau bouillante ; celle-ci laisse déposer des flocons jaunes, amorphes, qu'on reprend par la benzine ; à l'évaporation, il se dépose des cristaux blancs, constituant un mélange des deux isomères.

Pour les séparer, on dissout le tout dans l'ammoniaque, et l'on ajoute du chlorure de baryum : il se fait un précipité floconneux, d'où l'on extrait par l'acide chlorhydrique le dérivé *para*, tandis qu'il reste en solution le sel de baryum de l'acide *méta*.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 160-161 degrés ; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, l'acide acétique glacial.

Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en diphényle ; le mélange chromique le transforme en acide isophtalique.

Le *sel d'ammonium*, $C^{26}H^9(AzH^4)O^4$, est instable, car il perd de l'ammoniaque, lorsqu'on évapore ses solutions au bain-marie.

Le *sel de sodium*, $C^{26}H^9NaO^4 + 2H^2O^2$, est une masse confusément cristalline, qui perd son eau de cristallisation à 130 degrés.

Le *sel de baryum*, $2C^{26}H^9BaO^4 + 5Aq$, cristallise en aiguilles qui deviennent anhydres vers 180 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{26}H^9CaO^4 + 3Aq$, ne perd son eau de cristallisation qu'au voisinage de 200 degrés. Comme le précédent, il est très soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est un précipité amorphe, bleu verdâtre.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, amorphe.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{26}H^{10}O^4)$, est un liquide oléagineux, bouillant à une température élevée, sans décomposition.

III. — Acide p-diphénylcarbonique.

Équiv... $C^{26}H^{10}O^4$.
Atom... $C^{13}H^{10}O^2 = C^6H^5.C^6H^4.CO^2H$.

Le nitrile de cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe le diphénylsulfite de potassium, $C^{24}H^9K.S^2O^6$, avec du cyanure de potassium, dans un tube traversé par un courant d'acide carbonique. Il se condense dans la partie froide du tube en liquide jaunâtre, qui se concrète bientôt et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient finalement des cristaux durs, compacts, fusibles à 84-85 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. On attaque ce corps par la potasse alcoolique bouillante; le produit de la réaction, évaporé à sec au bain-marie, puis redissous dans l'eau, donne par l'acide chlorhydrique un précipité floconneux, blanc, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Le même corps a été obtenu par Schultz en oxydant la p-diphénylbenzine, $C^{12}H^4(C^{12}H^5)^2$, et par Carnelly en oxydant le phényltolyle ou phénylméthylbenzine, $C^{12}H^4(C^{14}H^8)$. On a vu plus haut qu'il se forme également lorsqu'on fond l'acide benzoïque avec un excès de potasse caustique.

Il cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles incolores, groupées en faisceaux, sublimables en longues aiguilles brillantes. Il fond à 216-217 degrés (B. et S.), à 217 degrés (C.), à 218-219 degrés (D.); il est peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en diphényle :

$$C^{26}H^{10}O^4 = C^2O^4 + C^{24}H^{10}.$$

Oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide téréphtalique (S.).

Ses sels sont peu solubles dans l'eau, ou même complètement insolubles.

Le *sel d'ammonium* cristallise en aiguilles (S.).

Le *sel de baryum*, $C^{26}H^9BaO^4$, est un précipité grenu, peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en lamelles brillantes.

Le *sel de calcium* est en petites lamelles qui présentent les mêmes caractères.

Le *sel de magnésium*, $C^{26}H^9MgO^4$, s'obtient en mélangeant des dissolutions concentrées du sel ammoniacal et de sulfate de magnésium.

La solution du sel ammoniacal donne avec le sulfate de zinc un précipité blanc, grenu; avec le sulfate de cuivre, un précipité vert bleu; avec les sels de plomb et d'argent, des précipités blancs, amorphes (Dœbner).

L'éther éthylique, $C^4H^4(C^{26}H^{10}O^4)$, cristallise dans l'alcool en gros prismes, fusibles à 46 degrés, solubles dans l'alcool (D.).

Acide β-bromophénylbenzoïque.

Équiv... $C^{26}H^9BrO^4$.
Atom... $C^{13}H^9BrO^2 = C^6H^4Br.C^6H^4.CO^2H.$
$(CO^2H : Br = 1.4')$.

Obtenu par Carnelly et Thomson en oxydant le p-bromophényltolyle, $C^{26}H^{11}Br$, par l'acide chromique en solution acétique.

Il fond à 193-194 degrés; il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther.

Acides bromophénylbromobenzoïques.

Équiv... $C^{26}H^8Br^2O^4$.
Atom... $C^{13}H^8Br^2O^2 = C^6H^4Br.C^6H^3Br.CO^2H$.

Obtenus par Carnelly et Thomson en oxydant l'α et le p-dibromophényltolyle, $C^{26}H^{10}Br^2$, par l'acide chromique en présence de l'acide acétique.

L'acide α est en petits prismes aiguillés, fusibles à 202-204 degrés, sublimables; il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther et dans la benzine.

L'acide β, qui peut être sublimé, fond à 231-232 degrés.

Acide dinitrodiphénylcarbonique.

Équiv... $C^{26}H^8(AzO^4)^2O^4$.
Atom... $C^{13}H^8(AzO^2)^2O^2 = C^6H^4(AzO^2).C^6H^3(AzO^2).CO^2H$.
$(CO^2H : AzO^2 : AzO^2 = 1.3.4')$.

Lorsqu'on chauffe l'acide p-diphénylcarbonique avec dix fois son poids d'acide azotique fumant, il se forme un dérivé dinitré, qui cristallise dans l'alcool ou le chloroforme en petites aiguilles fusibles à 252 degrés, assez solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et l'acide acétique glacial. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, qui est peu soluble, cristallise en petites aiguilles.

L'éther méthylique, $C^2H^2[C^{26}H^8(AzO^4)^2O^2]$, en atomes :

$$C^{14}H^{10}Az^2O^6 = \begin{cases} C^6H^3(AzO^2)_{(2)}CO^2CH^3_{(4)}, \\ C^6H^5(AzO^2)_{(2)}, \end{cases}$$

est en longues aiguilles aplaties, qui fondent à 156 degrés.

Réduit par le chlorure stanneux, puis distillé sur de la chaux, cet acide dinitré fournit un diamidodiphényle, identique avec la diphényline.

IV. — Acide α-naphtylacrylique.

Équiv... $C^{26}H^{10}O^4 = C^6H^3(C^{20}H^7)O^4$.
Atom... $C^{13}H^{10}O^2 = C^{10}H^7.CH : CH.CO^2H$.

Obtenu par Lugli en chauffant à 160-180 degrés un mélange formé de 1 partie d'α-naphthaldéhyde, $C^{22}H^8O^2$, avec 10 parties d'anhydride acétique et 1/2 partie d'acétate de sodium :

$$C^{22}H^8O^2 + C^4H^4O^4 = H^2O^2 + C^{26}H^{10}O^4.$$

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 205-207 degrés. Il est un peu volatil, fort peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'éther (1).

II

ACIDES $C^{28}H^{12}O^4$.

I. — Acide diphénylacétique.

Équiv... $C^{28}H^{12}O^4 = C^4H^2(C^{12}H^5)^2O^4 = C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^4O^4)]$.
Atom... $C^{14}H^{12}O^2 = (C^6H^5)^2.CH.CO^2H$.

Il a été obtenu en 1869 par Iena en réduisant par l'acide iodhydrique concentré, vers 150 degrés, l'acide benzylique, $C^{28}H^{12}O^6$ (acide diphénylglycolique).

Symons et Zincke l'ont préparé synthétiquement en chauffant avec de la limaille de zinc un mélange formé de 1 partie d'acide phénylbromacétique et 2 parties de benzine :

$$C^4H^2Br(C^{12}H^5)O^4 + C^{12}H^6 = HBr + C^{28}H^{12}O^4.$$

On le purifie en passant successivement par le sel de zinc et le sel de baryum ; ou encore, en préparant l'éther correspondant, ce qui se fait facile-

(1) Lugli, *Gazetta chimica italiana*, XI, 394.

ment en traitant le sel barytique, dissous dans l'alcool, par un courant de gaz chlorhydrique.

Friedel et Balsolm prennent pour point de départ le diphénylméthane monobromé. On chauffe à 165 degrés, pendant dix-huit heures, ce dernier corps avec les deux tiers de son poids de cyanure de mercure, ce qui fournit le nitrile correspondant :

$$C^{26}H^{11}Br + HgCy = HgBr + C^{28}H^{11}Az.$$

La masse est reprise par la benzine et par l'eau ; la benzine étant décantée, ce qui a lieu plus facilement à chaud, on l'évapore, il reste un résidu qu'on traite immédiatement par une solution alcoolique de potasse, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque :

$$C^{28}H^{11}Az + KHO^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{28}H^{11}KO^4.$$

Le mélange est alors versé dans l'eau et agité avec de l'éther pour rendre limpide la liqueur aqueuse. Après avoir décanté l'éther, la liqueur aqueuse est d'abord chauffée pour chasser l'éther dissous, puis décomposée par l'acide chlorhydrique. Le précipité est jeté sur un filtre et lavé à l'eau froide ; dissous dans l'eau bouillante, il se dépose par le refroidissement en fines aiguilles.

Le rendement est assez satisfaisant pour que ce procédé puisse servir à la préparation de l'acide diphénylacétique.

L'acide diphénylacétique cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, fusibles à 146 degrés (J.), à 148 degrés (F. et B.). Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'éther, l'alcool et le chloroforme. Il ne se colore ni à chaud, ni au contact de l'acide sulfurique concentré ; toutefois, ce dernier le dissout à chaud avec une coloration jaune verdâtre.

En solution acétique et à chaud, l'acide chromique le convertit en benzophénone (F. et B.).

On le transforme aisément en acide diphénylglycolique ou benzylique en le chauffant vers 150 degrés dans la vapeur de brome et traitant la masse résineuse par l'eau ou la baryte. Il faut plusieurs cristallisations de l'acide libre ou de son sel barytique pour séparer l'acide diphénylacétique non transformé.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{11}BaO^4 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles brillantes, groupées en faisceaux. Il se dissout dans l'alcool qui l'abandonne en cristaux volumineux, brillants, orthorhombiques, retenant une molécule d'alcool. Chauffé au rouge avec de la chaux iodée, il se dédouble en acide carbonique et en diphénylméthane.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^{11}CaO^4 + H^2O^2$, qui n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid, ressemble au précédent.

Le *sel de zinc* cristallise en aiguilles dures, brillantes, qui fondent dans l'eau bouillante. Il est anhydre à 100 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{11}AgO^4$, est un précipité caséeux, qui finit par devenir

cristallin. Iena avait admis qu'il retient deux molécules d'eau, mais Symons et Zincke n'ont pu préparer qu'un sel anhydre.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{28}H^{12}O^4)$, cristallise dans l'alcool en prismes rectangulaires, transparents, fusibles à 57-58 degrés. Il est soluble dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone.

L'*amide*, $C^{28}H^{11}(AzH^2)O^2$, a été préparé par Anschütz en chauffant 2 grammes de diphénylacétonitrile avec 6 grammes de potasse caustique dans 100 centilitres cubes d'alcool. Il cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 165-166 degrés.

Le *nitrile*, $C^{28}H^{11}Az$, se prépare au moyen du diphénylméthane monobromé et du cyanure de mercure (F. et B.), ou du cyanure d'argent (Anschütz, Romig). Il cristallise dans l'éther en prismes jaunes, fusibles à 71-72 degrés, bouillant à 181-184 degrés, sous la pression de 12 millimètres. Il est peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'éther.

Acide diphénylbromacétique.

Équiv... $C^{28}H^{11}BrO^4 = C^4HBr(C^{12}H^5)^2O^4$.
Atom... $C^{14}H^{11}BrO^2 = (C^6H^5)^2.CBr.CO^2H$.

Obtenu par Symons et Zincke en faisant passer des vapeurs de brome, vers 250 degrés, sur l'acide diphénylacétique. Bouilli avec de l'eau, il perd de l'acide bromhydrique et se convertit en acide benzylique :

$$C^{28}H^{11}BrO^4 + H^2O^2 = HBr + C^{28}H^{12}O^6.$$

II. — Acide o-benzylbenzoique.

Équiv... $C^{28}H^{12}O^4 = C^{14}H^5(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{14}H^{12}O^2 = C^6H^5.CH^2.C^6H^4.CO^2H$.
$(CO^2H : C^7H^7 = 1.2)$.

Syn. — *Acide β-benzyle-benzoïque.*

Rotering et Zincke ont démontré qu'on pouvait opérer la réduction complète des acides acétoniques par l'amalgame de sodium, en transformant par exemple les deux acides benzoylbenzoïques en acides benzylbenzoïques :

$$C^{28}H^{10}O^6 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{28}H^{12}O^4.$$

Le zinc et l'acide sulfurique, par exemple, ne peuvent amener la réduction au delà de l'acide hydroxylé.

L'acide o-benzylbenzoïque, préparé par l'action prolongée de l'amalgame sur l'acide β-benzyle-benzoïque, cristallise dans l'alcool étendu bouillant en aiguilles brillantes, sublimables, fusibles à 114 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau, même à chaud, beaucoup plus dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

Le *sel de baryum*, $2\,C^{28}H^{11}BaO^4 + 11\,Aq$, cristallise en petites aiguilles concentriques, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^{11}CaO^4 + H^2O^2$, se dépose, par évaporation de la solution aqueuse, sous forme de flocons, que l'alcool étendu bouillant abandonne en belles aiguilles qui enferment une plus grande quantité d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, amorphe.

L'éther méthylique, $C^2H^2(C^{28}H^{12}O^4)$, est un liquide épais, soluble dans l'alcool et dans l'éther (R. et Z.).

Acide tétrachlorobenzylbenzoïque.

Équiv... $C^{28}H^8Cl^4O^4$.
Atom... $C^{14}H^8Cl^2O^2 = C^6H^5.CH^2.C^6Cl^4.CO^2H$.

Lorsqu'on fait réagir la benzine sur l'anhydride tétrachlorophtalique, en présence du chlorure d'aluminium, d'après la méthode Friedel et Crafts, on obtient l'acide tétrachlorobenzoylbenzoïque, $C^{28}H^6Cl^4O^6$. En chauffant ce corps à 180-190 degrés, pendant cinq à six heures, avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés, en présence du phosphore rouge, on obtient l'acide benzylbenzoïque tétrachloré :

$$C^{28}H^6Cl^4O^6 + 4\,HI = 2\,I^2 + H^2O^2 + C^{28}H^8Cl^4O^4.$$

Il cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles capillaires, fondant à 156-157 degrés. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *sel de sodium*, $C^{28}H^7NaCl^4O^4 + 4\,H^2O^2$, cristallise en aiguilles capillaires.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^7AgCl^4O^4$, est un sel anhydre, qui cristallise en fines aiguilles (K.).

III. — Acide m-benzylbenzoique.

Équiv... $C^{28}H^{12}O^4 = C^{14}H^5(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{14}H^{12}O^2 = C^6H^5.CH^2.C^6H^4.CO^2H$.

Il prend naissance, suivant Senff, lorsqu'on réduit à 170 degrés, en tubes scellés, l'acide m-benzhydrile-benzoïque par l'acide iodhydrique fumant :

$$C^{28}H^{12}O^6 + 2\,HI = I^2 + H^2O^2 + C^{28}H^{12}O^4.$$

Il se forme encore lorsqu'on oxyde le m-benzyltoluène par l'acide azotique étendu, ou lorsqu'on attaque l'acide m-toluylique bromé par la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

Il cristallise dans l'alcool étendu et chaud en petites lamelles, fusibles à 107-108 degrés; sa solution aqueuse et bouillante l'abandonne par le refroi-

dissement en courtes aiguilles. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Le mélange chromique l'oxyde et le change en acide m-benzoylbenzoïque.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{11}BaO^4 + 2\,H^2O^2$, se dépose sous forme de cristaux plumeux, solubles dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^{11}CaO^4 + Aq$, est une poudre cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{11}AgO^4$, est une poudre cristalline, soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles anhydres ; il est aussi un peu soluble dans l'alcool, surtout à chaud (K.).

IV. — Acide p-benzylbenzoique.

Équiv... $C^{28}H^{12}O^4 = C^{14}H^5(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{14}H^{12}O^2 = C^6H^5.CH^2.C^6H^4.CO^2H$.

Il a été découvert par Zincke, en 1871, en réduisant l'acide benzhydrile-benzoïque par l'acide iodhydrique fumant, à une température de 150 degrés. La réaction a lieu sans formation de produits accessoires.

Il prend encore naissance, en petites quantités :

1° Lorsqu'on oxyde le p-benzyltoluène par l'acide azotique étendu (Zincke) :

$$C^{14}H^6(C^{14}H^8) + 3\,O^2 = H^2O^2 + C^{28}H^{12}O^4 ;$$

2° Lorsqu'on réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore l'acide p-benzoylbenzoïque (Graebe) ; ou encore au moyen de l'amalgame de sodium (Rotering).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles microscopiques ; dans l'alcool étendu, en lamelles brillantes ou en aiguilles. Il fond à 154-155 degrés et se sublime en larges aiguilles à une température plus élevée. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; l'acide sulfurique concentré le dissout sans coloration, lorsqu'il est pur.

Par oxydation avec le mélange chromique, il régénère l'acide benzoylebenzoïque.

Ses sels cristallisent mal et se déposent en grains ou en croûtes cristallines.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{11}BaO^4$, est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, plus soluble toutefois que le benzoylbenzoate de baryum, propriété qu'on peut mettre à profit pour opérer la séparation des deux acides. Il est anhydre à 120 degrés, mais il est susceptible de cristalliser en lamelles hydratées (Z.).

Le *sel calcique* a plus de tendance à cristalliser que le précédent ; il est plus soluble dans l'eau ; il est anhydre à 150 degrés.

Lorsqu'on fait passer dans sa solution un courant d'acide carbonique, on obtient un sel acide qui répond à la formule :

$$2\,C^{28}H^{11}CaO^4 + C^{28}H^{12}O^4.$$

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{11}AgO^{4}$, est un précipité blanc, à peine soluble dans l'eau chaude, colorable à l'air.

V. — Acide p-phényltolylcarbonique.

Équiv... $C^{28}H^{12}O^{4}$.
Atom... $C^{14}H^{12}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Obtenu par Carnelly dans l'oxydation du p-ditolyle par l'acide chromique, en solution acétique. Il fond à 143-244 degrés; il est peu soluble dans l'eau, même à chaud (1).

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{11}AgO^{4}$, est anhydre.

VI. — Acide o-p-phényltolylcarbonique.

Équiv... $C^{28}H^{12}O^{4}$.
Atom... $C^{14}H^{12}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Obtenu par Carnelly en oxydant l'o-p-ditolyle liquide par l'acide chromique, en solution acétique.

Il fond à 179-180 degrés; il est à peu près insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant.

Il se transforme par oxydation en acide téréphtalique.

III

ACIDES $C^{30}H^{14}O^{4}$.

I. — Acide méthyldiphénylacétique.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^{4} = C^{4}H(C^{2}H^{3})(C^{12}H^{5})^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^{2} = CH^{3}.C(C^{6}H^{5})^{2}.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide α-diphénylpropionique.*

Il a été préparé par Thörner et Zincke en oxydant la pinacoline du méthylbenzoyle, fusible à 41 degrés (méthyldiphénylacétone):

$$C^{30}H^{16} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{14}O^{4}.$$

La pinacoline est chauffée pendant un jour et demi, au réfrigérant ascendant, avec un mélange de chromate de potassium et d'acide sulfurique. L'oxydation

(1) Carnelly, *Jahresber. der Chemie* (Giessen, Ricker), 384 (1877).

terminée, on distille le tout dans un courant de vapeur d'eau, afin d'entraîner la pinacoline inaltérée, ainsi que les produits secondaires plus oxydés, comme l'acide benzoïque, le benzophénone, etc. Le résidu constitue le sel chromique de l'acide cherché ; on filtre, on traite par une lessive de soude et on précipite la dissolution alcaline par l'acide chlorhydrique. Le précipité est repris par l'ammoniaque, on traite par le noir animal et on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique. On achève la précipitation en faisant cristalliser l'acide dans l'alcool étendu.

Böttinger ajoute dans 10 volumes d'acide sulfurique, refroidi à —10 degrés, d'abord de l'acide pyruvique, puis de la benzine. En agitant fortement, il se manifeste une vive réaction, avec élévation de température ; il faut éviter que cette dernière ne monte au delà de +10 degrés. Par une affusion d'eau, il se sépare un produit qui contient un excès de benzine ; on évapore dans un courant d'air, on lave à l'eau, puis on purifie par dissolution dans la soude, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool absolu. La réaction est la suivante :

$$C^6H^4O^6 + 2C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{30}H^{14}O^4.$$

L'acide diphénylméthylacétique cristallise, par le refroidissement de la solution alcoolique, en petites paillettes blanches, disposées en feuilles de fougère ; par l'évaporation lente de sa solution dans l'alcool concentré, il se dépose en cristaux cubiques, bien formés, transparents et brillants. Il fond à 171-172 degrés (B.), à 173 degrés (T. et Z.) ; à une température plus élevée, il distille presque sans décomposition au-dessus de 300 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique glacial.

Oxydé par le mélange chromique, il donne du benzophénone, de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique.

Le *sel d'ammonium* et les *sels alcalins* sont très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{13}BaO^4 + H^2O^2$, qui se prépare en traitant le sel d'ammonium par le chlorure de baryum, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau ; celle-ci, à l'ébullition, l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles incolores.

Le *sel de calcium*, $2C^{30}H^{13}CaO^4 + 3Aq$, ressemble au précédent.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{13}AgO^4$, obtenu en précipitant le sel ammoniacal par le nitrate d'argent, est un précipité blanc, floconneux, noircissant à la lumière.

Enfin, les sels des métaux lourds, préparés par double décomposition, sont sous forme de poudres amorphes ou cristallines.

L'*éther méthylique*, $C^4H^4(C^{30}H^{14}O^4)$, qu'on obtient en décomposant le sel d'argent par l'iodure de méthyle, est un liquide qui n'a aucune tendance à la cristallisation (T. et Z.).

II. — Acide α-β-diphénylpropionique.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^4 = C^6H^4(C^{12}H^5)^2O^4 = C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^6H^6O^4)]$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH^2.CH(C^6H^5).CO^2H$.

Le phénylcinnamate de méthyle, $C^2H^2(C^{30}H^{12}O^4)$, en atomes :

$$C^6H^5.CH:C(C^6H^5).CO^2CH^3,$$

a été préparé par Cabella en faisant réagir à chaud l'acide chlorhydrique sur une dissolution d'acide phénylcinnamique dans l'esprit de bois; cet éther, qu'on purifie dans l'alcool très étendu, cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 77-78 degrés.

Il donne avec le brome, en solution chloroformique, un produit d'addition, $C^2H^2(C^{30}H^{12}Br^2O^4)$, qui cristallise dans le chloroforme en lamelles hexagonales, fusibles à 105-106 degrés.

III. — Acide orthodibenzylcarbonique.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^4$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH^2.CH^2.C^6H^4.CO^2H$.

Gabriel et Michael l'ont préparé en chauffant à 190 degrés, avec 6 parties d'acide iodhydrique fumant et 1/2 partie de phosphore rouge, l'acide α ou β-o-désoxybenzoïne-carbonique, $C^{30}H^{12}O^6$. Il se forme plus facilement lorsqu'on chauffe pendant une heure à l'ébullition, dans un appareil à reflux, 1 partie de benzylidène-naphtalide avec 5 parties d'acide iodhydrique fumant et 1 partie de phosphore rouge. On peut aussi traiter de la même manière le bromobenzylidène-phtalide, $C^{30}H^9BrO^2$, en atomes :

$$CO\left\langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ O \end{matrix} \right\rangle C.CBr.C^6H^5.$$

C'est un acide faible qui cristallise dans l'alcool étendu en tablettes fusibles à 130-131°,5. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Le *sel d'argent* est un précipité insoluble dans l'eau, qui dégage du dibenzyle sous l'influence de la chaleur (Gabriel).

IV. — Acide phénylbenzylacétique.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^4 = C^4H^2(C^{12}H^5)(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH^2.CH(C^6H^5).CO^2H$.

Syn. — *Acide dibenzylcarbonique, Acide benzylphénylacétique, Acide phénylhydrocinnamique.*

L'éther éthylique a été obtenu par Würtz en attaquant le bromure de benzyle par l'éther chloroxycarbonique, en présence du sodium. A la saponification, on

isole un acide, cristallisable en belles aiguilles, résultant de l'action d'une molécule d'éther chloroxycarbonique sur deux molécules de chlorure de benzyle.

Ogliarolo a préparé le même corps en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'acide phénylcinnamique, $C^{30}H^{12}O^4$ (1).

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 84 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses sels cristallisent difficilement.

Le *sel de calcium*, $C^{30}H^{13}CaO^4$, se dépose sous forme de pellicules. A la distillation sèche, il fournit du stilbène, $C^{28}H^{12}$, et du dibenzyle, $C^{28}H^{14}$.

Le *sel de plomb* est un précipité fusible à 146 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{13}AgO^4$, est un précipité floconneux.

Chauffé pendant un jour et demi avec de la potasse alcoolique, le cyanure de benzyle benzylé, $C^{14}H^6(C^{14}H^7)C^2Az$ ou $C^{30}H^{13}Az$, donne un acide précipitable par l'eau; l'acide chlorhydrique étendu transforme ce corps, à l'ébullition, en un produit qu'on peut faire cristalliser dans l'eau chaude et qui constitue un acide phénylbenzylacétique. Il fond à 91 degrés et distille sans décomposition entre 330 et 340 degrés. Comme les acides de Wurtz et Ogliarolo fondent à 84 degrés, on peut émettre des doutes sur l'identité de tous ces corps (A. Meyer).

V. — Acide phénylbenzylacétique.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^4 = C^4H^2(C^{12}H^5)(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH(CH^2.C^6H^5).CO^2H$(?).

Suivant Hodgkinson, un acide phénylbenzylacétique prend naissance, en même temps que d'autres produits, lorsqu'on chauffe l'éther benzyl-α-toluylique avec du sodium. Il se dépose de ses solutions aqueuses des masses amorphes qui se métamorphosent, au bout de quelques semaines, en fines aiguilles. Il fond à 120 degrés ; il est fort peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition.

Le *sel de calcium*, $C^{30}H^{13}CaO^4$, se dépose dans une dissolution alcoolique sous forme d'une masse gommeuse, se transformant avec le temps en mamelons qui fondent dans l'eau chaude vers 90 degrés.

D'après son mode de formation, cet acide devrait être identique avec l'acide de Wurtz.

VI. — Acide p-phényltolylacétique.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^4 = C^4H^2(C^{12}H^5)(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^2 = CH^3.C^6H^4.CH(C^6H^5).CO^2H$.

Il se forme, à côté d'un peu de son isomère *ortho*, lorsqu'on attaque par la limaille de zinc un mélange d'acide phénylbromacétique et de toluène :

$$C^4H^2Br(C^{12}H^5)O^4 + C^{14}H^8 = HBr + C^4H^2(C^{14}H^7)(C^{12}H^5)O^4$$

(1) Ogliarolo, *Jahresber. der Chemie*, 821 (1878).

Il cristallise en feuilles minces, dentelées, fusibles à 115 degrés ; il se dissout à peine dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude, très facilement dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme ; il est moins soluble dans la ligroïne (1).

Oxydé par le mélange chromique, il donne d'abord le p-phényltolylacétone, puis l'acide p-benzoylbenzoïque. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont décomposés partiellement par l'acide carbonique.

Le *sel de sodium*, $C^{30}H^{13}NaO^4 + 6\,H^2O^2$, et le *sel de potassium*, $C^{30}H^{13}KO^4 + 4\,H^2O^2$, cristallisent en grosses tablettes monocliniques.

Le *sel de calcium*, $C^{30}H^{13}CaO^4 + H^2O^2$, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, qui sont solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, préparé par double décomposition, est un précipité qui cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{30}H^{14}O^4)$, est un liquide huileux, pesant.

L'*amide*, $C^{30}H^{13}(AzH^2)O^2$, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 151 degrés (Zincke).

VII. — Acide p-méthyl-o-benzylbenzoique.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^4 = C^{14}H^4(C^2H^3)(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^2 = CH^3_{(1)}.C^6H^4.CH^2_{(4.2')}.C^6H^4.CO^2H_{(1')}$.

L'acide p-crésylphtaloylique de Friedel et Crafts, $C^{30}H^{12}O^6$, est-il réduit par la limaille de zinc et l'ammoniaque, on obtient l'acide p-méthyl-o-benzylbenzoïque, qui cristallise en aiguilles, fusibles à 134 degrés, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique (Gresly).

Le *sel d'ammonium* cristallise en petites aiguilles incolores.

Le *sel de baryum* est en lamelles, très solubles dans l'eau.

VIII. — Acide tétrahydro-γ-anthracène-carbonique.

Équiv... $C^{30}H^{14}O^4$.
Atom... $C^{15}H^{14}O^2$.

Obtenu par Börnstein en traitant par l'amalgame de sodium l'acide γ-anthracène-carbonique ; on le rencontre dans les eaux mères de l'hexahydrure qu'on prépare en attaquant l'acide anthracène-carbonique par l'acide iodhydrique fumant et le phosphore rouge, à une température de 220-230 degrés.

Il cristallise en tablettes rhombiques, brillantes, fusibles à 164-165 degrés. Ses solutions ne sont pas fluorescentes, comme celles de son générateur.

(1) Zincke, *Deuts. chem. Gesellsch.*, X, 996.

IV

ACIDES $C^{32}H^{16}O^4$.

I. — Acide dibenzylacétique.

Équiv... $C^{32}H^{16}O^4 = C^4H^2(C^{14}H^7)^2O^4 = C^{14}H^6[C^{14}H^6(C^4H^4O^4)]$.
Atom... $C^{16}H^{16}O^2 = (C^6H^5.CH^2)^2.CH.CO^2H$.

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures, vers 200 degrés, l'éther sodacétique avec du chlorure de benzyle, une affusion d'eau sépare une huile brune donnant d'abord du chlorure benzylique à la distillation ; puis de 200 à 300 degrés, un liquide mobile, d'un jaune pâle, et au delà de 300 degrés, un liquide visqueux. La portion, passant de 240 à 260 degrés, fournit à la saponification de l'acide hydrocinnamique ou benzylacétique, $C^{14}H^6(C^4H^4O^4)$. Le produit passant au-dessus de 300 degrés fournit un autre acide qui, distillé dans un courant d'acide carbonique, cristallise dans la ligroïne en beaux prismes incolores, fusibles à 85 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. C'est l'acide dibenzylacétique (Lydia Sesemann).

On arrive au même résultat en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'acide benzylcinnamique, $C^{32}H^{14}O^4$, ou encore en chauffant l'éther dibenzylmalonique avec de la potasse alcoolique (Sellmann et Schleich).

Il cristallise dans la ligroïne en cristaux prismatiques, fusibles à 85 degrés (S.), à 87 degrés (M. et P.) ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, le chloroforme.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{15}BaO^4$, est un précipité blanc, dense, qu'on prépare au moyen du sel ammoniacal et du chlorure de baryum. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles.

Le *sel de calcium*, $C^{32}H^{15}CaO^4 + H^2O^2$, ressemble au précédent. Soumis à la distillation, avec un excès d'alcali, il se dédouble en acide carbonique et en dibenzylméthane. Le produit brut de l'opération est une huile brune, aromatique, qui commence déjà à bouillir au-dessous de 100 degrés, en laissant passer de la benzine et des produits aromatiques ; mais le thermomètre s'élève rapidement au-dessus de 300 degrés et le carbure passe sous forme d'un liquide limpide, incolore, qui ne se concrète pas encore à — 20 degrés :

$$C^{32}H^{15}CaO^4 + CaO^2H = C^2Ca^2O^6 + C^{30}H^{16}.$$

Le *sel d'argent*, préparé par double décomposition, est un précipité blanc, floconneux, anhydre (M. et W.).

II. — Acide m-diméthyl-o-benzylbenzoique.

Équiv... $C^{32}H^{16}O^4 = C^{14}H^3(C^2H^3)^2(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{16}H^{16}O^2 = (CH^3)^2.C^6H^3.CH^2.C^6H^4.CO^2H$.

$(CH^3 : CH^3.CH^2.CO^2H = 1.2.4 - 1'.2')$.

Obtenu par Gresly en hydrogénant par la poudre de zinc et l'ammoniaque l'acide xylène-phtaloylique.
Il cristallise en aiguilles, fusibles à 157-158 degrés.

Le *sel d'ammonium* est en lamelles soyeuses.
Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{15}BaO^4 + Aq$, est peu soluble dans l'eau.

III. — Acide éthylbenzylbenzoique.

Équiv... $C^{32}H^{16}O^4 = C^{14}H^4(C^4H^5)(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{16}H^{16}O^2 = C^6H^3(C^7H^7).C^2H^5.CO^2H$.

Syn. — *Acide pyroamarique.*

Suivant Zinin, l'acide amarique s'obtient en traitant à chaud le benzamarone, préalablement purifié, par la potasse alcoolique, en évitant autant que possible le contact de l'air. C'est un acide bibasique, dont l'analyse conduit à la formule $C^{92}H^{42}O^{12}$. Lorsqu'on le chauffe avec les alcalis, à une température de 200 degrés, il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'acide benzoïque, accompagné d'un dérivé pyrogéné, l'acide pyroamarique :

$$C^{92}H^{42}O^{12} + 4\,KHO^2 = 2H^2O^2 + H^2 + 2\,C^{14}H^5KO^4 + 2\,C^{32}H^{15}KO^4.$$

Il cristallise dans l'éther en prismes ou en lamelles rhombiques, fusibles à 94 degrés et peut être distillé, en petite quantité, sans décomposition. Il est à peine soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.
Il possède, ainsi que ses sels, une saveur très amère.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{15}AgO^4$, est pulvérulent.

IV. — Acide de Fischer.

Équiv... $C^{32}H^{16}O^4$.
Atom... $C^{16}H^{16}O^2 = CH^3.C^6H^4.CH(CH^3).C^6H^4.CO^2H$.

Le dérivé trichloré de cet acide a été préparé par O. Fischer en faisant bouillir pendant cinq à six jours le dicrésyltrichloréthane avec le mélange

chromique. On obtient ainsi l'acide *crésyl-trichloré éthane-phényl-carboxylique*, $C^{32}H^{13}Cl^{3}O^{4}$, en atomes :

$$C^{16}H^{13}Cl^{3}O^{2} = CCl^{3}.CH \begin{cases} C^{6}H^{4}.CH^{3}. \\ C^{6}H^{4}.CO^{2}H. \end{cases}$$

Pour l'isoler, il faut employer l'ammoniaque et non un alcali plus énergique, car il perd facilement de l'acide chlorhydrique, les deux acides $C^{32}H^{13}Cl^{3}O^{4}$ et $C^{32}H^{12}Cl^{2}O^{4}$ étant difficiles à séparer.

Cet acide trichloré cristallise dans l'alcool en petits cristaux tabulaires, fusibles à 173-174 degrés.

Les sels alcalins sont bien cristallisés. Ceux de baryum, de calcium et de magnésium sont des précipités floconneux, peu solubles.

L'amalgame de sodium enlève peu à peu le chlore à l'acide libre.

V

ACIDES $C^{34}H^{18}O^{4}$.

I. — Acide α-ditolylpropionique.

Équiv... $C^{34}H^{18}O^{4} = C^{6}H^{4}(C^{14}H^{7})^{2}O^{4} = C^{14}H^{6}[C^{14}H^{6}(C^{6}H^{6}O^{4})]$.
Atom... $C^{17}H^{18}O^{2} = (CH^{3}.C^{6}H^{4})^{2}.CH.CH^{2}.CO^{2}H$.

Il a été préparé synthétiquement par Böttinger en ajoutant du toluène dans un mélange d'acide pyruvique et d'acide sulfurique :

$$C^{6}H^{4}O^{6} + 2C^{14}H^{8} = H^{2}O^{2} + C^{34}H^{18}O^{4}.$$

Dans 150 grammes d'acide sulfurique, refroidi à — 10 degrés, on ajoute goutte à goutte 10 grammes d'acide pyruvique, puis, peu à peu, 30 grammes de toluène; au bout d'une heure, on ajoute 40 grammes d'alcool refroidi à — 5 degrés, et on agite fortement (1).

Il se dépose dans un mélange d'alcool et d'éther en gros cristaux, brillants, monocliniques (Friedländer), fusibles à 151-152 degrés (B.), volatils sans décomposition. Il est très soluble dans l'alcool chaud, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'acide acétique glacial.

L'acide azotique est sans action sur lui. Le mélange chromique le scinde en acide carbonique, ditolylacétone, carbonylphénylméthylphénylacétone, benzophénone-dicarbonique; avec le permanganate de potassium, il se transforme en acide diphényléthane-dicarbonique, $C^{34}H^{14}O^{12}$.

Le *sel de calcium*, $C^{34}H^{14}CaO^{4}$, est une poudre cristalline, peu soluble dans

(1) Haiss, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XV, 1474.

l'eau et dans l'alcool. En présence d'un excès de chaux, il se dédouble en acide carbonique et en p-ditolyléthane, $C^{32}H^{18}$:

$$C^{34}H^{18}O^4 = C^2O^4 + C^{32}H^{18}.$$

Les *sels de baryum* et *de plomb*, qui sont peu solubles, sont des précipités pulvérulents, blancs.

Le *sel de cuivre* est une poudre cristalline, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui se décompose à la lumière.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{34}H^{18}O^4)$, cristallise en prismes fusibles à 145 degrés (H.).

Acide bromoditolylpropionique.

Équiv... $C^{34}H^{17}BrO^4$.
Atom... $C^{17}H^{18}BrO^2$.

On le prépare en chauffant l'acide avec du brome dissous dans le chloroforme; on chasse ce dernier à chaud et on fait cristalliser le résidu dans la ligroïne (H.).

Il est en cristaux fusibles à 143-144 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial.

Acide dinitrotolylpropionique.

Équiv... $C^{34}H^{16}(AzO^4)^2O^4$.
Atom... $C^{17}H^{16}(AzO^2)^2O^2$.

On ajoute l'acide libre dans un mélange, refroidi à —5 degrés, d'acide nitrique ordinaire et d'acide fumant, à parties égales; on précipite à la glace et on fait cristalliser le produit dans l'acide acétique (Haiss).

Il est en cristaux jaunes, fondant à 129 degrés, en se décomposant. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Le *sel de baryum*, $C^{34}H^{15}Ba(AzO^4)^2O^4$, est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau froide, que l'eau bouillante abandonne par le refroidissement en cristaux groupés.

Lorsqu'on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique l'acide dinitroditolylpropionique, on obtient un acide, $C^{34}H^{16}(AzH^2)^2O^4$, qui cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles.

Acide tétranitroditolylpropionique.

Équiv... $C^{34}H^{14}(AzO^4)^4O^4$.
Atom... $C^{17}H^{14}(AzO^2)^4O^2$.

On ajoute de l'acide ditolylpropionique dans un mélange, refroidi à — 15 degrés, de 2 parties d'acide nitrique fumant et 1 partie d'acide sulfurique (Haiss).

Il est en cristaux jaune clair, transparents, qui deviennent opaques à l'air, en perdant de l'eau de cristallisation. Il fond, mais en se décomposant, à 223-225 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique glacial.

Le *sel de baryum* est très soluble dans l'eau.
Le *sel de zinc* est pulvérulent, peu soluble.

A l'acide α-ditolylpropionique se rattachent les trois isomères suivants :

1° L'*acide triméthyl-o-benzylbenzoïque* (1.2.4), en atomes :

$$C^{17}H^{18}O^{2} = (CH^{3})^{3}.C^{6}H^{2}.CH^{2}.C^{6}H^{4}.CO^{2}H.$$

Obtenu par Gresly en réduisant par le zinc une solution ammoniacale d'acide pseudocumène-phtaloylique.
Il cristallise en aiguilles fusibles à 184-186 degrés.

2° L'*acide triméthyl-o-benzylbenzoïque* (1.3.5), qui se prépare comme le précédent au moyen de l'acide mésitylène-phtaloylique.
Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 221 degrés (Gresly).

3° L'*acide diphénylvalérianique*, en atomes :

$$C^{17}H^{18}O^{2} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CH(C^{6}H^{5}).CO^{2}H.$$

Suivant Spiegel, la réduction de l'*acide pulvique*, $C^{36}H^{12}O^{6}$, a lieu avec absorption d'hydrogène et dégagement d'acide carbonique; il se forme alors plusieurs acides en C^{34}, notamment l'acide diphénylvalérianique, qu'on obtient encore en réduisant par l'acide iodhydrique l'acide tétrahydrocornicularique, $C^{34}H^{18}O^{6}$.
Il est sous forme d'un liquide huileux, dont l'étude reste à faire.

VI

ACIDES $C^{36}H^{20}O^{4}$.

ACIDE ISOBUTYLBENZYLBENZOÏQUE.

Équiv... $C^{36}H^{20}O^{4} = C^{14}H^{4}(C^{8}H^{9})(C^{14}H^{7})O^{4}$.
Atom... $C^{18}H^{20}O^{2}$.

Il prend naissance, à côté de l'acide benzoïque, lorsqu'on attaque par la potasse fondante l'acide isobutylamarique :

$$C^{100}H^{30}O^{6} + 4\,KHO^{2} = 2\,H^{2}O^{2} + H^{2} + 2\,C^{36}H^{29}KO^{4} + 2\,C^{14}H^{5}KO^{4}.$$

Il cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques, pointus, fondant à 172 degrés. Il peut distiller en petite quantité sans décomposition.

Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther; il n'exige, pour se dissoudre, que 6 parties d'alcool bouillant.

Les *sels de baryum* et *de calcium* sont des précipités blancs, floconneux.
Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{19}AgO^4$, est un précipité caséeux, anhydre.

VII

ACIDES $C^{38}H^{22}O^4$.

ACIDE DIÉTHYLPHÉNYLPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{38}H^{22}O^4 = C^6H^2(C^4H^5.C^{12}H^5)^2O^4$.
Atom... $C^{19}H^{22}O^2 = (C^2H^5.C^6H^4)^2.C(CH^3).CO^2H$.

Obtenu synthétiquement par Böttinger en faisant réagir l'acide pyruvique sur l'éthylbenzine, en présence de l'acide sulfurique.

Il cristallise dans l'alcool en longues tablettes, qui fondent à 116 degrés. Il est très soluble dans la ligroïne et dans l'alcool (1).

VIII

ACIDES $C^{46}H^{36}O^4$.

Aucun acide correspondant à cette formule n'est connu avec certitude. On y rapporte cependant l'acide suivant :

ACIDE ÉTHYLOCTOÉTHÉNYLISOPROPYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{46}H^{30}O^4$.
Atom... $C^{23}H^{20}O^2$.

Il prend naissance, suivant Loos, en même temps que des acétones et d'autres acides, lorsqu'on fait passer un courant d'oxyde de carbone sur un mélange d'éthylate et d'isovalérianate de sodium, chauffé à une température de 160 degrés.

Liquide épais, bouillant au-dessus de 360 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^4$.

Barth et Schreder. — Fusion de l'acide benzoïque avec la potasse : acides m- et p-diphénylcarbonique. *Soc. chim.*, XXXIX, 475.

(1) Böttinger, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XIV, 1597.

Börnstein. — Sur l'acide anthracène-carbonique et ses produits de réduction. *Soc. chim.*, XLII, 420.

Bottinger. — Introduction des carbures aromatiques dans les acides aromatiques et aldéhydiques de la série grasse : acide α-diphénylpropionique. *Soc. chim.*, XXXVII, 18.

Cabella. — Sur quelques dérivés de l'acide phénylcinnamique. *Soc. chim.*, XLIV, 298.

Carnelly. — Sur le crésyl-phényle : acide diphénylcarbonique. *Soc. chim.*, XXVI, 87.

Carnelly et Thompson. — Dérivés bromés du diphényle, de la phénylbenzine et du dicrésyle : acide bromophénylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLVI, 404.

Döbner. — Dérivés cyaniques et carboxyliques du diphényle : acide p-diphénylcarbonique. *Soc. chim.*, XXII, 389.

Gabriel. — Acide o-dibenzylcarbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 114.

Gabriel et Michael. — Action des agents déshydratants sur les anhydrides acides : acide o-dibenzylcarbonique. *Soc. chim.*, XXXII, 97.

Fischer (O.). — Action du chloral sur l'aldéhyde et le toluène : acide crésyl-trichloréthane-phényl-carboxylique. *Soc. chim.*, XXII, 306.

Fittig et Ostermaier. — Sur un nouvel hydrocarbure $C^{28}H^{10}$ retiré du goudron de houille : acide diphénylmonocarbonique. *Soc. chim.*, XIX, 168.

Friedel et Balsohn. — Nouvelle synthèse de l'acide diphénylacétique. *Soc. chim.*, XXXIII, 589.

Gresly. — Réduction et condensation des homologues de l'acide benzoyl-benzoïque. *Soc. chim.*, XLVII, 205.

Jena. — Sur l'acide benzylique : acide diphénylacétique. *Soc. chim.*, XIII, 64 ; XIV, 301.

Kircher. — Préparation des dérivés chlorés de l'anthracène, de l'anthraquinon et de l'acide tétrachlorobenzoylbenzoïque, en partant de l'acide tétrachlorophtalique. *Soc. chim.*, XLVI, 78.

Loos. — Synthèses d'acides organiques. *Soc. chim.*, XXXV, 572.

Merz et Weith. — Recherches sur les acides benzyl et dibenzylacétiques. *Soc. chim.*, XXIX, 169.

Meyer. — Sur le cyanure de benzyle benzylé : acide phénylbenzylacétique. *Soc. chim.*, L, 405.

Richter (R.). — Sur l'oxyde de carbonyldiphényle et l'oxydiphénylacétone : acide phénylbenzoïque. *Soc. chim.*, XLII, 285.

Rotering et Zincke. — Transformation des acides acétoniques par l'amalgame de sodium. *Soc. chim.*, XXVI, 394.

Schmitz. — Sur le diphénylacétone et l'acide phénylbenzoïque. *Soc. chim.*, XXXII, 240.

Schultz. — Sur la diphénylbenzine, acide diphénylcarbonique. *Soc. chim.*, XX, 395.

Schultz et Strasser. — Nouveau mode de formation de la diphényline et sur un isomère de ce corps : acide dinitrodiphénylcarbonique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 211.

Senff. — Métabenzyltoluène, m-crésylphénylacétone, acide m-benzoylbenzoïque et leurs produits de réduction. *Soc. chim.*, XLII, 550.

Sesemann (Lydia). — Sur les acides benzyl et dibenzylacétiques. *Soc. chim.*, XXI, 32.

Spiegel. — Acide diphénylvalérianique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 570.

Symons et Zincke. — Sur les acides dibenzylacétique et benzylique. *Soc. chim.*, XXI, 132.

Thörner et Zincke. — Acide diphénylméthylacétique. *Soc. chim.*, XXXII, 574.

Wurtz. — Synthèse d'acides aromatiques. *Soc. chim.*, XIII, 99.

Zincke. — Nouvelle série d'hydrocarbures aromatiques : acide benzylbenzoïque. *Soc. chim.*, XVI, 143.

Zinin. — Acide pyroamarique. *Soc. chim.*, XXVIII, 559.

CHAPITRE IX

DIXIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^4$.

I

ACIDES $C^{28}H^{10}O^4$.

I. — Acide diphénylenacétique.

$$\text{Équiv...}\quad C^{28}H^{10}O^4 = C^{24}H^6(C^4H^4O^4).$$
$$\text{Atom...}\quad C^{14}H^{10}O^2 = \begin{matrix} C^6H^4 \\ \dot{C}^6H^4 \end{matrix}\!\!>CH.CO^2H.$$

Il a été préparé en 1879, par Friedländer, en chauffant à 140 degrés l'acide diphénylène-glycolique avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore rouge :

$$C^{28}H^{10}O^6 + 2HI = I^2 + H^2O^2 + C^{28}H^{10}O^4.$$

On reprend par la soude, on précipite par l'acide chlorhydrique et on purifie le précipité par cristallisation.

Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine. Il se dépose de ses solutions en petits cristaux confus, qui fondent à 220-222 degrés ; chauffé à une température plus élevée, il se dédouble en fluorène et en acide carbonique :

$$C^{28}H^{10}O^4 = C^2O^4 + C^{26}H^{10}.$$

La décomposition est plus facile sous l'influence de la chaux sodée. Le *sel d'argent* est un précipité blanc, peu stable.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{28}H^{10}O^4)$, cristallise dans l'alcool en petits prismes durs, fusibles à 165 degrés.

II. — Acide fluorénique.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{4}$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^{2} = CH^{2} \langle {C^{6}H^{4} \atop C^{6}H^{3}.CO^{2}H}$.

Fig. 56.

Obtenu par Fittig et Liepmann, en réduisant par l'amalgame de sodium l'acide diphénylacétone-carbonique :

$$C^{28}H^{8}O^{6} + 2H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{10}O^{4}.$$

Il est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool faible en petits cristaux incolores, fusibles à 245-246 degrés; à une température plus élevée, il se volatilise sans décomposition. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en fluorène; c'est donc un acide fluorène-monocarbonique.

Traité par le mélange chromique, il est complètement oxydé; avec le permanganate, en solution alcaline, il reproduit son générateur.

Le *fluorénate de baryum*, $C^{28}H^{9}BaO^{4} + 3Aq$, se dépose dans l'eau bouillante en écailles argentées, très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $2C^{28}H^{9}CaO^{4} + 3Aq$, cristallise en aiguilles déliées, peu solubles dans l'eau.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{28}H^{10}O^{4})$, s'obtient en traitant la solution alcoolique de l'acide libre par l'acide chlorhydrique, et précipitant par l'eau. Il est peu soluble dans l'alcool froid; il se dépose d'une solution alcoolique chaude, suffisamment refroidie, en longs prismes incolores, fusibles à 53°,5.

II

ACIDES $C^{30}H^{12}O^{4}$.

I. — Acide phénylcinnamique.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^{4} = C^{18}H^{7}(C^{12}H^{5})O^{4}$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^{2} = C^{6}H^{5}.CH : C(C^{6}H^{5}).CO^{2}H$.

Ogliarolo chauffe pendant huit heures, à 150-160 degrés, 16 parties d'essence d'amandes amères, avec 26 parties d'α-toluylate de sodium et 60 parties d'anhydride acétique :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{16}H^{7}NaO^{4} + C^{4}H^{2}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4}) = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{4}H^{3}NaO^{4} + C^{30}H^{12}O^{4}.$$

L'acide phénylcinnamique cristallise dans l'alcool faible en fines et longues aiguilles, fusibles à 169-170 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; on peut le sublimer sans décomposition.

L'amalgame de sodium le transforme en acide phénylbenzylacétique, $C^{30}H^{14}O^4$.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{11}BaO^4 + 2H^2O^2$, cristallise en lamelles brillantes.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités blancs, pulvérulents, anhydres (1).

L'*acide méthylique*, $C^2H^2(C^{30}H^{12}O^4)$, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, fusibles à 77-78 degrés (Cabella).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{30}H^{12}O^4)$, est liquide à la température ordinaire.

II. — Acide hydro-γ-anthracène-carbonique.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^4$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^2 = C^6H^4.C^2H^4.C^6H^3.CO^2H$.

On attaque pendant plusieurs jours au bain-marie, par l'amalgame de sodium, une solution alcoolique d'acide γ-anthracène-carbonique, en neutralisant de temps en temps la solution par l'acide acétique; on chasse l'alcool et on précipite par l'acide chlorhydrique; le précipité est repris par une lessive de soude, puis mis de nouveau en liberté par l'acide chlorhydrique. On reprend par l'alcool, on ajoute de l'eau jusqu'à trouble persistant et on chauffe. Par le refroidissement, il se fait un dépôt qu'on traite de la même manière (Börnstein). Il se forme en même temps un *tétrahydrure*, fusible à 164-165 degrés, plus soluble dans l'alcool étendu que le dihydrure.

L'acide hydro-γ-anthracène-carbonique cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 203 degrés; il est fort peu soluble dans l'eau, très soluble dans les dissolvants usuels; ses solutions sont faiblement fluorescentes.

Tandis que les sels alcalins sont très solubles dans l'eau, les sels alcalino-terreux et terreux le sont au contraire fort peu (B.).

III

ACIDES $C^{32}H^{14}O^4$.

ACIDE BENZYLCINNAMIQUE.

Équiv.. $C^{32}H^{14}O^4 = C^{18}H^7(C^{14}H^7)O^4$.
Atom... $C^{16}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH : C(CH^2.C^6H^5).CO^2H$.

Il prend naissance lorsqu'on chauffe à 160 degrés, avec une solution alcoolique de potasse, l'éther phénylsulfodibenzylacétique.

(1) Ogliarolo, *Jahresber. der Chemie*, 820 (1878).

Il cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles fusibles à 157 degrés. Il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

L'amalgame de sodium le transforme en acide dibenzylacétique.

Le *sel de sodium*, $C^{32}H^{13}NaO^4$, cristallise en prismes très fusibles dans l'eau (1).

IV

ACIDES $C^{34}H^{16}O^4$.

ACIDE DISTYRÉNIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{16}O^4$.
Atom... $C^{17}H^{16}O^2$.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide cinnamique avec de l'acide sulfurique étendu, il se fait un carbure d'hydrogène, le distyrol, $C^{32}H^{16}$, et un nouvel acide organique, l'acide distyrénique d'Erdmann.

On fait bouillir au réfrigérant ascendant 25 parties d'acide cinnamique et 100 parties d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. Il se dégage de l'acide carbonique, et le tube du réfrigérant se tapisse de gouttelettes huileuses :

$$2\,C^{18}H^8O^4 = C^2O^4 + C^{34}H^{16}O^4.$$

Après cinq à six heures de chauffe, la réaction est ordinairement complète et il ne cristallise plus d'acide cinnamique par le refroidissement. Il se sépare un liquide huileux, épais, qu'on dissout dans l'éther, auquel on ajoute une solution de carbonate sodique, le distyrol restant en solution dans l'éther. On précipite la solution alcaline par un acide, on reprend le précipité par l'ammoniaque et on ajoute du chlorure de calcium; il se fait un sel calcique, insoluble dans l'eau bouillante, ce qui permet la séparation d'un peu de cinnamate.

L'acide distyrénique est peu soluble dans l'eau et n'a pu être obtenu par Erdmann qu'à l'état amorphe. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, moins soluble dans la ligroïne, qui l'abandonne à l'état amorphe par le refroidissement. Il est dur à basse température et se ramollit à chaud, pour être complètement fondu vers 50 degrés; à une température plus élevée, il distille presque sans décomposition.

Il n'est pas attaqué par l'amalgame de sodium et par l'acide sulfurique étendu; il ne donne pas avec le brome de produit d'addition. Le mélange chromique le transforme en acide carbonique et en acide benzoïque.

(1) Michael et Palmer, *American chemical Journal*, VII, 69.

Le *sel de calcium*, $C^{34}H^{15}CaO^{4}$, est un précipité amorphe, peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel de baryum*, $C^{34}H^{15}BaO^{4}$, est un précipité pâteux, qui durcit par le froid. Il est assez soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{34}H^{15}AgO^{4}$, est sous forme d'une masse volumineuse, insoluble dans l'eau, même à l'ébullition.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{34}H^{16}O^{4})$, se prépare en faisant passer du gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de l'acide. C'est un liquide sirupeux, épais, ne se concrétant pas par le froid.

V

ACIDES $C^{36}H^{18}O^{4}$.

I. — Acide diéthylcarbobenzoique

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{4}$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^{4}$.

Cet acide, qui pourrait bien avoir pour formule $C^{32}H^{16}O^{4}$, prend naissance, en même temps que l'hydrate toluylénique, $C^{28}H^{14}O^{2}$, lorsqu'on chauffe la désoxybenzoïne avec une lessive alcoolique de potasse (1) :

Pour le préparer, Zagumenny chauffe, à 150 degrés, 1 partie de désoxybenzoïne avec 1 partie de potasse caustique et 10 parties d'alcool à 85 degrés.

On chasse l'alcool, on précipite par l'acide chlorhydrique et on purifie l'acide libre par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise dans l'éther en fines aiguilles, fusibles à 102 degrés, bouillant à 238-240 degrés, sous une pression de 11 millimètres (Berns).

Il est peu soluble dans l'alcool froid, davantage dans l'alcool bouillant, très soluble dans l'éther et l'acide acétique glacial, insoluble dans l'ammoniaque. Chauffé à 200 degrés avec de la potasse, il dégage de l'hydrogène, puis se dédouble en acides benzoïque et diéthylbenzoïque :

$$C^{36}H^{18}O^{4} + 2H^{2}O^{2} = H^{2} + C^{14}H^{6}O^{4} + C^{22}H^{14}O^{4}.$$

L'amalgame de sodium est sans action. Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il se transforme en une huile brune, très soluble dans l'alcool ; une affusion d'eau précipite une matière résineuse, puis des cristaux qui fondent à 132 degrés.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe, anhydre.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{36}H^{18}O^{4})$, est un liquide qu'on obtient au moyen du sel précédent et de l'éther éthyliodhydrique (Z.).

(1) Limpricht et Schwanert, *Liebig's Ann. der Chem. und Phar.*, CLV, 66.

Malgré les recherches de Zagumenny, l'acide de Limpricht et Schwanert est encore mal défini et sa formule n'est pas connue avec certitude. Cependant on a décrit le dérivé suivant :

Acide dinitrodiéthylcarbobenzoïque.

Équiv... $C^{36}H^{16}(AzO^4)^2O^4$.
Atom... $C^{18}H^{16}(AzO^2)^2O^2$.

On ajoute peu à peu 1 partie d'acide libre dans 5 parties d'acide nitrique fumant, refroidi à zéro (Z.).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles longues, plates, fusibles à 155-156 degrés; 1 partie exige pour se dissoudre 26 parties d'alcool à 95 degrés bouillant. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne un produit qui paraît être un stannochlorure double du dérivé diamidé.

II. — Acide isopropylphénylcinnamique.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^4 = C^{18}H^6(C^6H^7)(C^{12}H^5)O^4$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^2 = (CH^3)^2.CH.C^6H^4.C(CH.C^6H^5).CO^2H$.

Préparé synthétiquement par Magnanini en chauffant au réfrigérant à reflux, pendant huit heures, un mélange formé de 15 grammes d'homocuminate de sodium sec, 8 grammes d'aldéhyde benzoïque et 50 grammes d'anhydride acétique; on épuise la masse par l'eau bouillante et le résidu est dissous à chaud dans le carbonate sodique. Traitée par l'acide chlorhydrique, la solution filtrée abandonne des flocons blancs, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 50 degrés.

L'acide isopropylphénylcinnamique cristallise, dans l'alcool faible, en petites aiguilles fusibles à 183-184 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le *sel de calcium*, $C^{36}H^{17}CaO^4$, est insoluble et anhydre.

Le *sel d'argent*, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, ne s'altère que lentement à l'air.

III. — Acide réténique.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^4$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^4$.

Lorsqu'on oxyde le rétène, $C^{36}H^{18}$, par l'acide chromique au moyen de deux solutés acétiques, il se manifeste une vive réaction au moment du mélange, et, par le refroidissement, le liquide se remplit d'aiguilles cristallines.

La réaction est assez complexe. En effet, en traitant le précipité lavé par une

lessive de carbonate sodique, on dissout plusieurs produits, et on laisse une masse insoluble, à laquelle l'éther enlève un produit visqueux; finalement, le résidu insoluble, qui est le produit principal, est du dioxyrétistène, $C^{32}H^{14}O^{4}$.

Par concentration, la solution sodique dépose des écailles jaunes, cristallines; on les redissout et on précipite par l'acide carbonique étendu, ce qui fournit des flocons d'un blanc jaunâtre; on les traite par l'alcool chaud à 50 degrés, qui laisse de côté une masse brune, insoluble; le soluté alcoolique abandonne, par le refroidissement, des écailles d'un jaune brillant. L'eau mère, qui a laissé déposer les premières écailles jaunes, est-elle saturée par l'acide sulfurique, il se fait un précipité brun, qu'on reprend par une solution bouillante d'hydrate barytique; celle-ci dissout seulement une partie du produit en se colorant en jaune et fournit, par une addition d'acide chlorhydrique, des flocons blancs qui cèdent à l'alcool à 50 degrés un acide cristallisant en écailles jaunes et brillantes, ayant pour formule $C^{32}H^{16}O^{6}$.

Par une ébullition prolongée du résidu qui a fourni cet acide, avec une solution concentrée de baryte, on obtient une solution jaune brunâtre, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique; on obtient un produit jaune, qu'on dissout dans l'alcool bouillant; celui-ci abandonne par le refroidissement des aiguilles colorées, qui deviennent incolores après plusieurs cristallisations et qui répondent à la formule $C^{36}H^{18}O^{4}$. Théoriquement, on devait obtenir l'acide $C^{36}H^{16}O^{4}$:

$$C^{36}H^{18} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{36}H^{16}O^{4}.$$

Quoi qu'il en soit, d'après Ekstrand, l'oxydation du rétène par l'acide chromique donne les dérivés suivants :

1° Le dioxyrétistène................	$C^{32}H^{14}O^{4}$.
2° L'acide........................	$C^{32}H^{16}O^{6}$.
3° L'acide........................	$C^{36}H^{18}O^{4}$.

On profite de l'inégale solubilité des sels barytiques pour séparer les deux acides, le rétenate de baryum étant de beaucoup le moins soluble.

L'acide rétenique cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, qui fondent à 222 degrés et qui se subliment à une température plus élevée.

Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial.

Le *sel de sodium*, $C^{36}H^{17}NaO^{4}$, cristallise en grandes lames, d'un brun jaunâtre, assez solubles dans l'eau. Il donne avec les sels de plomb et d'argent des précipités amorphes.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{17}BaO^{4}$, se dépose dans des solutions étendues, sous forme de petites écailles brillantes, peu solubles dans l'eau (Ekstrand).

VI

ACIDES $C^{38}H^{20}O^4$.

ACIDE DE MANN.

Équiv... $C^{38}H^{20}O^4$.
Atom... $C^{19}H^{20}O^2$.

Lorsqu'on attaque le phénylacétyle, $C^4H^2(C^{12}H^5)ClO^2$, par le toluène, en présence du chlorure d'aluminium, on obtient la méthyldésoxybenzoïne, $C^{30}H^{14}O^2$, corps qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 107°,5, distillant sans décomposition au-dessus de 360 degrés (Mann).

Lorsqu'on dissout ce corps dans l'alcool et qu'on ajoute du sodium, il se fait du p-crésylbenzylcarbinol, $C^{30}H^{16}O^2$. Il se forme en même temps un acide qui cristallise en aiguilles minces et qui paraît être un homologue de l'acide diéthylcarbobenzoïque.

Il se dépose sous forme d'aiguilles fusibles à 92°,5. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

Les *sels de baryum* et *de calcium* sont anhydres.

VII

ACIDES $C^{40}H^{22}O^4$.

ACIDES DIPROPYLCARBOBENZOIQUES.

Équiv... $C^{40}H^{22}O^4$.
Atom... $C^{20}H^{22}O^2$.

Obtenu par Zagumeny en chauffant à 150 degrés un mélange formé de 5 parties de désoxybenzoïne et de 1 partie de potasse caustique dissoute dans 10 parties d'alcool propylique normal.

Il se fait deux acides isomères, qu'on sépare au moyen des dissolvants, en mettant à profit leur inégale solubilité dans l'alcool et dans l'éther.

1° *Acide α.* — Cristaux feuilletés, fusibles à 139 degrés, exigeant pour se dissoudre à l'ébullition 5 parties d'alcool à 95 degrés.

Traité par l'acide nitrique fumant, il se transforme en un dérivé dinitré, l'*acide dinitropropylcarbobenzoïque*, $C^{40}H^{20}(AzO^4)^2O^4$. Ce corps cristallise dans l'alcool en tablettes rhombiques, fusibles à 176 degrés. Il exige, pour se dissoudre, 40 parties d'alcool bouillant, à 95 degrés; il est beaucoup moins soluble à froid.

2° *Acide* β. — Cristaux octaédriques, fusibles à 90 degrés, n'exigeant guère que la moitié de leur poids d'alcool à 95 degrés bouillant pour se dissoudre. Il est également beaucoup plus soluble dans l'éther que dans son isomère. L'acide nitrique le résinifie.

Chose curieuse, lorsqu'on remplace l'alcool propylique normal par l'alcool isopropylique, on n'obtient aucun résultat.

VIII

ACIDES $C^{44}H^{26}O^{4}$.

ACIDE DIISOBUTYLCARBOBENZOIQUE.

Équiv... $C^{44}H^{26}O^{4}$.
Atom... $C^{22}H^{26}O^{2}$.

Préparé par Zagumenny, en attaquant la désoxybenzoïne par l'alcool isobutylique, en présence de la potasse caustique.

Il cristallise en tablettes rhombiques, fusibles à 148 degrés. 1 partie exige pour se dissoudre 20 parties d'alcool bouillant, marquant 95 degrés.

IX

ACIDES $C^{48}H^{30}O^{4}$.

ACIDE DIISOAMYLCARBOBENZOIQUE.

Équiv... $C^{48}H^{30}O^{4}$.
Atom... $C^{24}H^{30}O^{2}$.

Il se prépare, comme les précédents, en chauffant à 136 degrés la désoxybenzoïne avec de l'alcool amylique et de la potasse caustique.

Il cristallise en fines et longues aiguilles, qui exigent 28 parties d'alcool à 95 degrés pour se dissoudre à l'ébullition.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{4}$.

Börnstein. — Acide hydro-p-anthracène-carbonique. *Soc. chim.*, XLII, 420.
Cabella. — Phénylcinnamate de méthyle. *Soc. chim.*, XLIV, 298.
Ekstrand. — Sur le rétène et ses produits d'oxydation. *Soc. chim.*, XXIV, 60.
Erdmann. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide cinnamique. *Soc. chim.*, XL, 137.
Fittig et Lipmann. — Réduction de l'acide diphénylacétone-carbonique. *Soc. chim.*, XXXV, 32.
Friedlænder. — Nouvel acide dérivé du phénanthraquinon : acides diphénylène-glycolique et diphénylène-acétique. *Soc. chim.*, XXIX, 68.
Magnanini. — Sur les acides isopropylcinnamique et isopropylphényl-p-méthylcinnamique. *Soc. chim.*, XLVII, 596.
Mann. — Sur la méthyldésoxybenzoïne et l'acide qui en dérive. *Soc. chim.*, XXXVII, 154.
Zagumenny. — Dérivés de la désoxybenzoïne : acides diéthylcarbobenzoïque, dipropylcarbobenzoïque et diisoamylcarbobenzoïque. *Soc. chim.*, XXIII, 455.

CHAPITRE X

ACIDES AROMATIQUES PAUVRES EN HYDROGÈNE

(11e, 12e, 13e, 14e FAMILLES).

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^4$.

I

ACIDES $C^{30}H^{10}O^4$.

1° ACIDE α-ANTHRACÈNE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^4$.

Atom... $C^{15}H^{10}O^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(CO^2H) \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$.

SYN. — *Acide anthracène-carboxylique.*

Le chlorure de carbonyle liquide, $C^2O^2Cl^2$, réagit vers 180 degrés sur l'anthracène; pour terminer la réaction, il faut chauffer pendant douze heures, à une température de 200 degrés. On obtient ainsi le chlorure de l'acide cherché :

$$C^2O^2Cl^2 + C^{28}H^{10} = HCl + C^{30}H^9ClO^2.$$

On refroidit les tubes, on chasse l'excès de phosgène au bain-marie et on traite le produit de la réaction par le carbonate sodique, qui laisse une résine indissoute. La solution alcaline est ensuite précipitée par l'acide chlorhydrique.

L'acide α, qui cristallise en petites aiguilles enchevêtrées, est à peine soluble dans l'eau froide. Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles soyeuses, d'un jaune clair. Il fond vers 206 degrés, en se décomposant partiellement en ses générateurs :

$$C^{30}H^{10}O^4 = C^2O^4 + C^{28}H^{10}.$$

En le chauffant au bain d'huile, à 150 degrés, on observe déjà la production d'un sublimé d'anthracène; avec la chaux sodée, il éprouve le même dédoublement, et ses sels se comportent d'une manière analogue. Ils sont presque tous solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Oxydé, en solution acétique, par l'acide chromique, il donne de l'anthraquinon, de l'acide carbonique et de l'eau :

$$C^{30}H^{10}O^4 + 3O^2 = C^2O^4 + C^{28}H^8O^4 + H^2O^2.$$

Il est digne de remarque que, malgré l'excès de chlorure de carbonyle et la tendance de l'anthracène à fournir des dérivés bisubstitués, on n'obtient que l'acide monocarboxylique.

Le *sel de baryum* est incolore.

Le *sel d'argent* est un corps anhydre, qui cristallise dans l'alcool en prismes microscopiques, d'un jaune clair (Graebe et Liebermann).

2° ACIDE β-ANTHRACÈNE-CARBONIQUE.

Équiv.. $C^{30}H^{10}O^4$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^2 = C^6H^4.C^2H^2.C^6H^3.CO^2H(?)$.

Liebermann et Rath ont obtenu le nitrile correspondant en faisant digérer l'anthracène avec de l'acide sulfurique, à une température aussi basse que possible, afin d'obtenir beaucoup d'acide monosulfoné ; le sel potassique de l'acide sulfoconjugué brut est ensuite mélangé avec son poids de cyanure jaune desséché, puis distillé par fractions dans de petites cornues. Le produit distillé, qui renferme le nitrile et de l'anthracène régénéré, est ensuite attaqué pendant plusieurs jours par de la potasse alcoolique bouillante. On chasse l'alcool et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le rendement n'est guère que de 5 pour 100 du poids du carbure employé. On purifie l'acide brut en passant par le sel de baryum.

L'acide β est insoluble dans l'eau ; il est peu soluble dans la benzine, davantage dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial ; l'alcool bouillant l'abandonne par le refroidissement en belles aiguilles jaunes ; l'acide acétique, en aiguilles réunies en mamelons, d'un jaune-citron. Les sels sont solubles pour la plupart et fluorescents.

Le *sel ammoniacal* perd de l'ammoniaque à l'air.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont amorphes, anhydres à 130 degrés ; ils fournissent de l'anthracène avec la chaux sodée.

Le *sel de plomb* est un précipité floconneux.

Tous ces caractères sont analogues à ceux qu'on obtient avec l'acide préparé au moyen du phosgène. Cependant ces deux composés sont isomériques.

En effet, tandis que l'acide α commence à se décomposer vers 150 degrés et fond vers 206 degrés en perdant de l'acide carbonique, l'acide β ne se ramollit qu'à 220-230 degrés et commence à fondre vers 260 degrés. Sa décomposition est très faible, même à 280 degrés ; chauffé plus fort, il se sublime, presque sans décomposition, en aiguilles d'un jaune orangé.

Oxydé par l'acide chromique, il ne donne pas d'anthraquinon, mais un acide anthraquinon-carboxylique, $C^{30}H^8O^8$:

$$C^{30}H^{10}O^4 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{30}H^8O^8,$$

corps qui se dédouble, lorsqu'on le chauffe brusquement, en acide carbonique et en anthraquinon, et qui paraît identique avec celui que Fischer et Weiler ont retiré par oxydation du méthylanthracène.

3° ACIDE γ-ANTHRACÈNE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^4$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^2 = C^6H^4.C^2H^2.C^6H^3.CO^2H$.

Bischof et Liebermann ont préparé un troisième acide anthracénique en prenant pour point de départ l'acide anthracène-sulfoné, dérivé par réduction de l'acide anthraquinon-sulfoné. Cette réduction s'effectue soit par l'acide iodhydrique, soit par l'eau et l'amalgame de sodium, à l'ébullition.

L'anthracène-sulfonate de sodium est distillé, par petites portions, avec du cyanure jaune bien desséché. Le nitrile ainsi obtenu constitue une masse rougeâtre, qu'on fait digérer pendant quelques jours avec de la potasse alcoolique; l'alcool étant distillé, on épuise le résidu par l'eau bouillante. En acidulant la solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, il se précipite des flocons jaunes, constitués par l'acide γ, contenant un peu de l'isomère β. La séparation est facile au moyen de la baryte, qui dissout aisément à froid l'acide de Rath et Liebermann.

Börnstein a préparé l'acide γ en prenant pour point de départ le méthylanthraquinon. On dissout ce carbure dans six fois son poids d'acide sulfurique concentré, on ajoute de l'eau, puis, peu à peu, au magma obtenu, 2,5 parties de bichromate de potassium, finement pulvérisé; on chauffe jusqu'à 110-120 degrés, en agitant constamment; on lave à l'eau, on épuise par l'ammoniaque étendue et on filtre. On précipite l'acide, on reprend par l'ammoniaque et on chauffe le soluté au bain-marie avec de la poudre de zinc. On filtre, on précipite par un acide et on purifie l'acide par cristallisation dans l'alcool.

Ainsi préparé, l'acide γ se présente sous forme de lamelles blanches, fusibles à 280 degrés; il se dissout dans l'alcool avec une fluorescence bleue; toutefois, il est moins soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique que son isomère β. Il est peu soluble dans le chloroforme, à peine soluble dans la benzine et le sulfure de carbone. Il se sublime, sans décomposition, en lamelles ou en aiguilles.

Traité par les réducteurs, acide iodhydrique, amalgame de sodium, etc., il donne les dérivés $C^{30}H^{12}O^4$, $C^{30}H^{14}O^4$, $C^{30}H^{16}O^4$. Avec l'acide chromique, en solution acétique, il se transforme en acide anthraquinon-carbonique.

Le *sel sodique*, $C^{30}H^9NaO^4$, qui est anhydre à 130 degrés, se dépose dans l'eau bouillante en paillettes, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'ammonium* est peu stable, car il abandonne de l'ammoniaque à l'évaporation. Il précipite par le chlorure de baryum, le chlorure ferrique, les acétates de plomb et de cuivre.

Le *sel de baryum* est peu soluble dans l'eau bouillante.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{30}H^{10}O^4)$, cristallise en prismes jaunes ou en tablettes rhombiques, fusibles à 111 degrés (Behla).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{30}H^{10}O^4)$, fond à 134 degrés et distille sans décomposition. Il est très soluble dans l'alcool.

Le *chlorure*, $C^{30}H^9ClO^2$, se prépare en attaquant l'acide libre par le perchlorure de phosphore; on chauffe légèrement, on enlève les composés phosphorés solubles par la ligroïne et on fait cristalliser le résidu dans la benzine. Il est sous forme de cristaux très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme. En solution benzinique, le gaz ammoniac le convertit en l'amide correspondant, qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunâtres, fusibles à 293-295 degrés (Börnstein).

Acide γ-chloranthracène-carbonique.

Équiv... $C^{30}H^9ClO^4$.

Atom... $C^{15}H^9ClO^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CCl \\ C(CO^2H) \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$.

Lorsqu'on traite une molécule d'acide γ-anthracène-carbonique, en solution chloroformique, par une molécule de chlore, on obtient un dérivé monochloré; en présence de deux molécules de gaz, il y a formation de dichloranthracène, $C^{28}H^8Cl^2$:

$$C^{30}H^9ClO^4 + Cl^2 = HCl + C^2O^4 + C^{30}H^8Cl^2.$$

Même réaction avec le brome, qui fournit d'abord l'acide monobromé, puis l'anthracène dibromé.

Le chlorure de l'acide monochloré se prépare en chauffant pendant cinq à six heures, à 240-250 degrés, 3 parties d'anthracène avec 5 à 6 parties de chlorure de carbonyle.

Le produit de la réaction est repris par le carbonate de sodium bouillant, et le liquide filtré est additionné d'acide chlorhydrique. On lave le précipité, on le dessèche et on le purifie par cristallisations fractionnées dans la benzine, l'acide anthracène-carbonique libre, plus soluble, restant dans les eaux mères.

L'acide γ-chloranthracène-γ-carbonique cristallise en longues aiguilles brillantes, d'un jaune verdâtre, sublimables en aiguilles au-dessus de 155 degrés; vers 258-259 degrés, il fond et se dédouble en acide carbonique et en anthracène monochloré. Il est à peine soluble dans la ligroïne, fort peu dans le sulfure de carbone, un peu mieux dans la benzine et le chloroforme. Ses solutions présentent une fluorescence d'un bleu vif; la solution alcoolique, qui est fortement acide, est douée d'une saveur très amère.

Les oxydants le transforment en anthraquinon; à 170 degrés, la potasse alcoolique le change en acide anthracène-carbonique. L'acide nitrique fumant

donne un dérivé peu stable, qui dégage déjà des vapeurs nitreuses vers 65 degrés; avec l'acide sulfurique fumant, il y a production d'un acide sulfoné. Les sels, qui sont peu solubles dans l'alcool et dans l'eau, cristallisent facilement.

Le *sel de potassium*, $C^{30}H^{8}ClKO^{4}$, se présente sous forme d'aiguilles déliées, jaunes.

Le *sel de baryum* est en prismes brillants, jaunâtres.

Le *sel d'argent* est un précipité jaune clair, formé d'aiguilles microscopiques (B.).

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}(C^{30}H^{9}ClO^{4})$, qu'on prépare en faisant digérer le sel précédent vers 100 degrés avec de l'éther méthyliodhydrique, est en lamelles fusibles à 123 degrés, distillant sans décomposition à une température élevée.

Acide γ-bromanthracène-carbonique.

Équiv... $C^{30}H^{9}BrO^{4}$.

Atom... $C^{15}H^{9}BrO^{2} = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} CBr \\ C(CO^{2}H) \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{4}$.

Obtenu par Behla en ajoutant du brome dans une solution acétique d'acide γ.

Il cristallise en longues aiguilles, verdâtres, fondant vers 266 degrés en se décomposant, sublimables au-dessus de 160 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool, encore moins dans la benzine. Les solutions possèdent une fluorescence bleue. Ses sels cristallisent facilement à l'état anhydre.

Le *sel de potassium*, $C^{30}H^{9}BrO^{4}$, est en longues aiguilles jaunes, très fines.

Le *sel de baryum* présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent* est en aiguilles jaunes, microscopiques.

Dérivés sulfonés.

On ajoute 1 partie d'acide anthracène-γ-carbonique dans 10 parties d'acide sulfurique concentré, refroidi à zéro; au bout de quelque temps, on verse dans l'eau, on filtre, on sature par le carbonate de baryum et on évapore. On obtient ainsi un sel barytique, $C^{30}H^{8}Ba^{2}O^{4}.S^{2}O^{6}$, qui cristallise en prismes jaunâtres, microscopiques.

L'acide libre, $C^{30}H^{10}O^{4}.S^{2}O^{6}$, est soluble dans l'eau, cristallisable dans la benzine et dans l'éther. Sa dissolution aqueuse possède une magnifique fluorescence bleue.

Le *dérivé disulfoné*, $C^{30}H^{10}O^{4}S^{4}O^{12}$, se prépare en attaquant l'acide à froid par 5 parties d'acide sulfurique fumant.

Le *sel de baryum* est une poudre cristalline, jaune de soufre, très peu soluble dans l'eau, qui prend une faible fluorescence verdâtre.

L'acide libre cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, infusibles à 360 degrés, insolubles dans l'éther et dans la benzine (Behla).

4° ACIDE α-PHÉNANTHRÈNE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^4$.

Atom... $C^{15}H^{10}O^2 = \begin{matrix} CH.C^6H^4 \\ \| \quad | \\ CH.C^6H^3.CO^2H. \end{matrix}$

SYN. — *Acide α-phénanthrène-carboxylique.*

Pour le préparer, Japp et Schultz transforment le phénanthrène en acide phénanthrène-sulfoné et distillent le phénanthrène-sulfate de potassium ou de sodium avec du cyanure jaune :

$$C^{28}H^9KS^2O^6 + CyK = S^2K^2O^6 + C^{28}H^9.Cy.$$

Il en résulte un nitrile de consistance oléagineuse, qu'on saponifie par la potasse alcoolique. Lorsque le dégagement d'ammoniaque a cessé, l'acide chlorhydrique, ajouté à la solution alcaline, précipite des flocons blancs, volumineux, constituant l'acide cherché; on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique.

L'acide α-phénanthrène-carbonique cristallise en lamelles courbes, fusibles à 266 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial; il peut être sublimé en partie sans décomposition, mais une autre portion se dédouble en acide carbonique et en phénanthrène; même décomposition avec la chaux sodée. L'acide chromique en solution acétique l'oxyde et le transforme en acide phénanthrène-quinocarbonique, $C^{30}H^8O^8$:

$$C^{30}H^{10}O^4 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{30}H^8O^8.$$

Les sels qu'il forme avec les métaux alcalins sont aisément solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium*, $C^{30}H^9NaO^4 + 4H^2O^2$, cristallise en lamelles. 100 parties d'eau à 20 degrés ne prennent que 6,8 de sel anhydre.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^9BaO^4 + 7$ Aq, est sous forme d'aiguilles fines, très longues, groupées en faisceaux. 100 parties d'eau dissolvent à 20 degrés 0,066 de sel anhydre, et 0,56 à 100 degrés (J.).

5° ACIDE β-PHÉNANTHRÈNE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^4$.

Atom... $C^{15}H^{10}O^2 = \begin{matrix} C^6H^4.C.CO^2H \\ | \quad \| \\ C^6H^4.CH. \end{matrix}$

Lorsqu'on prépare le phénanthrène-sulfonate de calcium, ce sel se dépose sous forme de cristaux empâtés dans une eau mère brune, sirupeuse; en repre-

nant ces eaux mères par le carbonate sodique, Japp a obtenu un nouveau sel de sodium qu'il a distillé avec du cyanure jaune, ce qui donne un nouveau nitrile qui a été saponifié par la potasse alcoolique.

L'acide β-phénanthrène-carbonique est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'acide acétique bouillant l'abandonne par le refroidissement en aiguilles étoilées, fusibles à 250-252 degrés; il se sublime en feuilles de fougère, mais en se décomposant partiellement, comme son isomère. Chauffé au rouge avec de la chaux sodée, il se dédouble nettement en acide carbonique et en phénanthrène; avec l'acide chromique en solution acétique, il fournit le phénanthraquinon, fusible à 204 degrés.

Le *sel de sodium*, $C^{30}H^9NaO^4 + 5H^2O^2$, se dépose en lamelles rhomboïdales, très solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^9BaO^4 + 3H^2O^2$, est en longues aiguilles rectangulaires. 100 parties d'eau à 20 degrés dissolvent 0,27 de sel anhydre, et 3,7 à 100 degrés.

II

ACIDES $C^{34}H^{14}O^4$.

1° ACIDE ATRONIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{14}O^4$.

Atom... $C^{17}H^{14}O^2 = \begin{array}{l} C^6H^5.C(CO^2H).CH \\ \mid \qquad\qquad\qquad \Vert \\ C^6H^4.CH^2.CH \end{array} = \begin{array}{l} C^6H^5.CH \text{———————} CH \\ \mid \qquad\qquad\qquad\qquad \Vert \\ C^6H^4.CH(CO^2H).CH. \end{array}$

Il a été découvert par Fittig en soumettant à la distillation sèche l'acide α-isatropique, dont il dérive par perte d'une molécule d'acide carbonique et d'une molécule d'eau :

$$C^{36}H^{16}O^8 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{34}H^{14}O^4.$$

Le produit distillé est saturé par une lessive de soude et agité avec de l'éther pour enlever l'atronol, $C^{32}H^{14}$. La solution sodique est alors évaporée et précipitée par l'acide chlorhydrique. Il se fait un volumineux précipité blanc, qui se prend rapidement en une masse dure, qu'on lave par trituration avec de l'eau et qu'on dissout dans de l'eau ammoniacale. En ajoutant au soluté du chlorure de calcium, l'atronate de calcium est précipité; on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

L'acide atronique est une poudre blanche, à peu près insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool; l'acide acétique bouillant le laisse déposer par le refroidissement en prismes épais, limpides, fusibles à 164 degrés.

L'*atronate de calcium*, $C^{34}H^{13}CaO^4 + 3H^2O^2$, est un précipité floconneux,

peu soluble dans l'eau bouillante, qui se transforme rapidement en aiguilles brillantes.

Le *sel de baryum*, $C^{34}H^{13}BaO^4 + 2 H^2O^2$, ressemble au précédent, mais il est plus soluble dans l'eau bouillante.

2° ACIDE ISATRONIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{14}O^4$.
Atom... $C^{17}H^{14}O^2$.

Lorsqu'on traite les acides α et β-isatropique par 8 à 10 parties d'acide sulfurique, on obtient un soluté jaune, qui ne dégage que de l'oxyde de carbone, si on opère seulement à une température de 40 à 50 degrés. En ajoutant de l'eau et en concentrant, il se dépose des croûtes cristallines, qu'on purifie en passant par le sel de calcium; l'acide est ensuite mis en liberté par l'acide chlorhydrique.

L'acide isatronique cristallise dans l'alcool faible en lamelles nacrées, qui fondent à 156-157 degrés. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial. Chauffé au delà de son point de fusion, il se dédouble en acide carbonique et en atronol :

$$C^{34}H^{14}O^4 = C^2O^4 + C^{32}H^{14}.$$

Chauffé à 100 degrés avec de l'acide sulfurique, il donne l'*acide atronylène-sulfoné*, $C^{32}H^{12}.S^2O^6$.

Le *sel de calcium*, $C^{34}H^{13}CaO^4$, est un précipité volumineux, qui devient pulvérulent dans l'eau bouillante; il est fort peu soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{34}H^{13}BaO^4 + 3 H^2O^2$, est un précipité visqueux, qui se prend bientôt en une masse dure, à peine soluble dans l'eau froide, que l'eau bouillante abandonne sous forme de petits prismes (Fittig).

II

ACIDES $C^{2n}H^{n-22}O^4$.

I

ACIDE IDRYLCARBONIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^4$.
Atom... $C^{16}H^{10}O^2$.

Lorsqu'on dissout l'idryle, $C^{30}H^{10}$, dans l'acide sulfurique concentré, on obtient au bain-marie une solution verte qui, versée dans l'eau, fournit une solution fluorescente, qu'on sature à l'ébullition par le carbonate de plomb; séparée du sulfate de plomb, puis décomposée par l'hydrogène sulfuré, la

solution filtrée donne par évaporation au bain-marie une masse sirupeuse, qu'on épuise par l'alcool absolu; on évapore l'alcool et on reprend par un mélange d'alcool et d'éther. A l'évaporation, il reste un sirop incristallisable, qui se décompose à 100 degrés, en émettant des vapeurs aromatiques, et en laissant un résidu insoluble dans l'eau, l'acide idryldisulfonique.

Lorsqu'on fond dans une cornue l'idryldisulfonate de potassium avec son poids de cyanure de potassium, on obtient une huile qui se fond en masse pâteuse, après un lavage à l'eau pour enlever un peu de sel ammoniacal. Cette matière, qui est évidemment un cyanure, n'est pas attaquée par la potasse aqueuse, mais seulement par la potasse alcoolique; fondue dans un creuset d'argent avec la potasse, elle dégage de l'ammoniaque et des vapeurs aromatiques. En arrêtant la fusion à temps et en dissolvant le tout dans l'eau, on obtient un soluté jaune, dans lequel l'acide chlorhydrique détermine un précipité volumineux, grisâtre. On le purifie par dissolution dans le carbonate sodique, précipitation par un acide et cristallisation dans l'alcool bouillant. C'est un acide idrylmonocarbonique.

Cet acide est sous forme de flocons jaunâtres ou d'une poudre cristalline, grumeleuse, fusible à 165 degrés; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en idryle.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{9}AgO^{4}$, est un précipité blanc, peu altérable à la lumière (Goldschmiedt).

L'acide idryldisulfoné fournit donc un acide monocarbonique. Goldschmiedt n'a pas élucidé la question de savoir si l'huile est un monocyanure ou un dicyanure.

Lorsqu'on dissout dans l'eau la masse potassique fondue, il reste une substance insoluble, qui cristallise dans l'alcool et qui fond à 246 degrés; elle est en lamelles blanches et répond à la formule $C^{60}H^{20}O^{6}$.

Si la fusion est trop prolongée, on obtient finalement une masse d'un rouge foncé qui, après dissolution et décomposition par un acide, donne des flocons violacés. Lavés au carbonate sodique, ou mieux à l'alcool bouillant, pour enlever l'acide monocarboné, les flocons fournissent une petite quantité d'une matière colorante d'un rouge violacé (G.).

II

ACIDE $C^{40}H^{18}O^{4}$.

Suivant Stahlschmidt, lorsqu'on fait bouillir l'acide polyporique, retiré d'un champignon de la famille des Polypores, avec de la potasse concentrée, la solution se décolore et donne par l'acide sulfurique un précipité en partie soluble dans l'eau bouillante; la partie indissoute se dissout à chaud dans l'alcool, qui l'abandonne en cristaux irréguliers, durs, fusibles à 156 degrés, sublimables sans décomposition.

Le *sel d'argent*, $C^{40}H^{17}AgO^4$, est un précipité cristallin.

L'étude de cet acide est incomplète, et sa formule n'est pas établie avec certitude.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^4$.

I

ACIDES $C^{34}H^{10}O^4$.

ACIDE PYRÈNE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{10}O^4$.
Atom... $C^{17}H^{10}O^4 = C^{16}H^9.CO^2H$.

Il se forme lorsqu'on fond le nitrile correspondant avec la potasse caustique, en présence d'un peu d'eau ; on reprend le produit de la réaction par l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique (Goldschmiedt et Wegscheider).

La purification s'opère en passant par le sel sodique et en faisant cristalliser l'acide libre dans un mélange d'alcool et d'éther.

Il est sous forme de mamelons jaunâtres, fusibles à 267 degrés, sublimables en longues aiguilles à une température plus élevée. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Distillé avec de la chaux, il perd de l'acide carbonique et régénère du pyrène.

Le *sel de baryum*, $2\,C^{34}H^9BaO^4 + 5\,Aq$, cristallise en aiguilles prismatiques microscopiques.

Le *sel de calcium*, $C^{34}H^9CaO^4 + Aq$, présente les mêmes caractères.

Le *nitrile*, $C^{34}H^9Az$, qu'on prépare en distillant le pyrène-disulfonate de potassium avec du cyanure ou du ferrocyanure de potassium, cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à 149-150 degrés, solubles dans les dissolvants usuels, avec une fluorescence verte (G. et W.).

II

ACIDES $C^{40}H^{16}O^4$.

1° ACIDE TRIPHÉNYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^4 = C^4H(C^{12}H^5)^3O^4$.
Atom... $C^{20}H^{16}O^2 = (C^6H^5)^3.C.CO^2H$.

Le nitrile de cet acide a été préparé par Em. et Otto Fischer en chauffant à 170-180 degrés le chlorure de triphénylméthane avec un excès de cyanure de mercure :

$$C^{38}H^{15}Cl + C^2AzHg = HgCl + C^{40}H^{15}Az.$$

Le produit de la réaction est dissous dans la benzine, on ajoute au soluté un peu de ligroïne, afin de précipiter quelques produits secondaires; on distille la benzine et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique.

Ce nitrile, qui fond à 127°,5, n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique fumant, même à 170 degrés; avec la potasse alcoolique, il se forme surtout un produit azoté, neutre, qui cristallise en petites aiguilles. Il faut, pour le saponifier, le dissoudre dans l'acide acétique glacial et chauffer à 210 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant; même dans ces conditions, la réaction est incomplète.

Hanriot et Saint-Pierre l'ont arriver sur le dérivé potassé du triphénylméthane, chauffé vers 200 degrés, un courant de gaz carbonique; ce gaz est absorbé et la masse blanchit. On épuise le produit de la réaction avec du chloroforme pour enlever le carbure inattaqué, on reprend par l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide est purifié en le dissolvant dans la quantité de potasse strictement nécessaire pour la saturation et en précipitant ensuite le sel par un excès de lessive alcaline; on met de nouveau l'acide en liberté et on le fait cristalliser dans l'éther :

$$C^{38}H^{15}K + C^2O^4 = C^{40}H^{15}KO^4.$$

L'acide triphénylacétique a été préparé synthétiquement par Els et Tölle en chauffant, dans un appareil à reflux, 250 grammes d'acide trichloracétique avec 250 grammes de chlorure d'aluminium et 340 grammes de benzine :

$$C^4HCl^3O^4 + 3C^{12}H^6 = 3HCl + C^4H(C^{12}H^5)^3O^4.$$

Lorsque la masse est devenue pâteuse et fortement colorée, on ajoute de l'eau, puis de l'ammoniaque faible; on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le rendement n'est guère que de 5 pour 100 de la quantité indiquée par la théorie.

L'acide triphénylacétique cristallise dans l'acide acétique en prismes incolores à six pans (Groth); dans l'alcool, en petites aiguilles blanches (F.), qui se ramollissent vers 230 degrés et fondent à 264 degrés, mais en se décomposant partiellement. Il est très soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial; il se dissout moins bien dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme. Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il se dédouble en acide carbonique et en triphénylméthane :

$$C^{40}H^{16}O^4 = C^2O^4 + C^{38}H^{16}.$$

Il n'est attaqué ni par le permanganate de potassium ni par l'acide chromique, même en solution acétique. Le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium l'oxyde lentement, mais complètement, avec formation d'eau et d'acide carbonique (E. et T.).

L'acide triphénylacétique est un acide très faible, dont les sels alcalins sont peu stables.

Le *sel d'ammonium*, qu'on prépare par l'action du gaz ammoniac sur une solution éthérée de l'acide, se dissocie rapidement et complètement au contact de l'air.

Le *sel de potassium* est si instable qu'il se décompose par évaporation de ses dissolutions en acide libre et en carbonate alcalin.

Les *sels de cuivre, de plomb* et *de cadmium* sont des précipités amorphes, qui n'ont pas été analysés.

Le *sel d'argent*, $C^{40}H^{15}AgO^4$, est une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid, sans altération, l'acide triphénylacétique. L'acide fumant, contenant 25 pour 100 d'anhydride, le convertit, à la température du bain-marie, en acide monosulfoné.

L'*acide sulfotriphénylacétique*, $C^{40}H^{16}O^4.S^2O^6$, donne un sel de baryum, $C^{40}H^{15}BaO^4.S^2O^6 + Aq$, en atomes :

$$(C^6H^5)^2C \left\langle \begin{matrix} C^6H^4.SO^3 \\ CO^2 \end{matrix} \right\rangle Ba + H^2O,$$

qui se présente sous forme d'une masse amorphe et incolore. L'ébullition de l'acide avec le carbonate de plomb fournit des cristaux jaunâtres, qui paraissent constituer un mélange du sel neutre, $C^{40}H^{14}Pb^2O^4.S^2O^6$, et du sel acide, $C^{40}H^{15}PbS^2O^{10}$.

2° ACIDE ORTHOTRIPHÉNYMÉTHANE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^4$.
Atom.... $C^{20}H^{16}O^2 = (C^6H^5)^2.CH.C^6H^4.CO^2H$.

En 1878, Friedel et Crafts, par l'action du chlorure d'aluminium sur la benzine et le chlorure de phtalyle, ont obtenu un composé particulier, le phtalophénone, $C^{40}H^{14}O^4$, dont le mode de formation est analogue à celui du phtalide, et qui n'est autre chose que le diphénylphtalide ; mais, tandis que ce dernier corps est converti à froid par la potasse en alcool acide, $C^{16}H^8O^6$, le phtalophénone n'est pas attaqué par ce réactif, même à l'ébullition. Toutefois, lorsqu'on le fait bouillir avec la potasse alcoolique, après le départ de l'alcool, il reste le sel d'un acide qui a pour formule $C^{40}H^{16}O^6$; si on cherche à mettre cet acide en liberté, il reproduit ses générateurs, l'eau et le phtalophénone; en réduisant la liqueur alcaline par la poudre de zinc, on obtient un acide très stable, l'acide o-triphénylméthane-carbonique, qui se précipite en petites aiguilles par l'addition d'un acide à la solution alcaline réduite (Baeyer).

Gresly a obtenu synthétiquement le même corps en attaquant le phénylphtalide et la benzine par le chlorure d'aluminium :

$$C^{12}H^4(C^{16}H^6O^4) + C^{12}H^6 = C^{40}H^{16}O^4.$$

Pour le préparer, O. Fischer et Fränkel font bouillir le diphénylphtalide :

$$C^{40}H^{14}O^4 = C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{16}H^6O^4)],$$

avec une lessive alcoolique de soude concentrée; on chasse l'alcool, on ajoute de l'eau tant que le liquide reste clair, puis de la limaille de zinc, et on porte lentement le tout à l'ébullition; on précipite le liquide filtré par un acide. Enfin, le nitrile correspondant prend naissance lorsqu'on attaque le chlorure de l'o-diazotriphénylméthane, dissous dans 3 parties de lessive de soude au dixième, par une solution chauffée à 90 degrés de 10 parties de sulfate de cuivre et 12 parties de cyanure de potassium dans 60 parties d'eau (1).

L'acide o-triphénylméthane-carbonique cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 157 degrés (Baeyer), à 161-162 degrés (F. et Fr.). Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique glacial; à une chaleur modérée, il peut être sublimé sans décomposition. Fondu avec l'hydrate de baryte, il se dédouble en acide carbonique et en triphénylméthane.

L'acide chromique, en solution acétique, le transforme en diphénylphtalide.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau.

La réaction caractéristique de l'acide triphénylméthane-carbonique est de fournir par les agents déshydratants le phénylanthranol, $C^{40}H^{14}O^{8}$, c'est-à-dire un corps qui appartient à la série anthracénique. Pour obtenir ce dérivé, on dissout à froid l'acide libre dans 3 parties d'acide sulfurique concentré; en versant le soluté brun dans l'eau, il se produit un précipité cristallin, grenu, qu'on lave au carbonate sodique et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Ce corps, qui cristallise en aiguilles jaunes, présente une grande analogie avec l'anthranol, $C^{28}H^{10}O^{2}$, de Topf et Liebermann. Il fond à 142-143 degrés, et ne peut être distillé sans décomposition (Schillinger).

Acide dichlorotriphénylméthane-carbonique.

Équiv... $C^{40}H^{14}Cl^{2}O^{4}$.
Atom... $C^{20}H^{14}Cl^{2}O^{2} = (C^{6}H^{4}Cl)^{2}.CH.CO^{2}H$.

Obtenu par Baeyer en attaquant le dichlorophénylphtalide, $C^{40}H^{12}Cl^{2}O^{4}$, par une lessive alcoolique de soude et en réduisant la solution alcaline de l'acide dichlorotriphénylcarbinol-o-carbonique ainsi préparé, $C^{40}H^{14}Cl^{2}O^{6}$, par la limaille de zinc.

Il cristallise dans l'alcool absolu en tablettes fusibles à 205-206 degrés; il est soluble dans l'éther, l'alcool et l'acétone. Le mélange chromique le transforme en dichlorophényloxanthranol, $C^{40}H^{12}Cl^{2}O^{4}$.

3° ACIDE TRIPHÉNYLMÉTHANE-P-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{16}O^{4}$.
Atom... $C^{20}H^{16}O^{2} = (C^{6}H^{5})^{2}.CH.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant dix heures, une dissolution d'acide triphtalique dans l'acide sulfurique concentré, en présence d'un excès de ben-

(1) O. Fischer et Fränkel, *Ann. der Chem. und Phar.*, CCXLI, 364.

zine, il se forme un produit de condensation, l'aldéhyde triphénylméthane-p-carbonique, $C^{40}H^{16}O^2$. Traité par l'oxyde d'argent, ce corps se transforme dans l'acide correspondant. Par l'emploi d'oxydants plus énergiques, l'oxydation va plus loin, et on observe la formation de l'acide triphénylcarbinol-p-carbonique, $C^{40}H^{16}O^6$ (Oppenheimer).

III

ACIDES $C^{42}H^{18}O^4$.

1° ACIDE MÉTHYLTRIPHÉNYLMÉTHANE-MONOCARBONIQUE.

Équiv... $C^{42}H^{18}O^4$.
Atom... $C^{21}H^{18}O^2 = (C^6H^5)^2.CH.C^6H^3(CH^3).CO^2H$.
$(CO^2H : CH : CH^3 = 1.2.4)$.

Lorsqu'on fait bouillir le méthyldiphénylphtalide avec de la soude alcoolique, on obtient le sel de sodium de l'acide méthyltriphénylcarbinol-carbonique; si on cherche à isoler l'acide, on reproduit le générateur ; mais en faisant bouillir la dissolution alcaline avec la poudre de zinc, on obtient par le refroidissement un magma cristallin, constitué par le sel sodique d'un acide méthyltriphénylméthane-carbonique. On décompose ce sel par l'acide chlorhydrique et on purifie l'acide par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther.

Il cristallise dans le mélange éthéro-alcoolique en grosses tablettes, fusibles à 217 degrés et pouvant distiller sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique. La baryte caustique le dédouble en acide carbonique et en m-méthyltriphénylméthane, $C^{40}H^{18}$. Traité par l'acide sulfurique concentré, il se transforme en méthylphényl-anthranol, $C^{42}H^{16}O^2$, corps qui cristallise en prismes jaune clair, fusibles à 156-157 degrés.

En dissolution acétique, l'acide chromique le transforme en acide triphénylméthane-dicarbonique, et une solution alcaline de permanganate donne l'acide oxytriphénylméthane-dicarbonique, $C^{42}H^{16}O^{10}$.

C'est un acide énergique qui décompose le carbonate sodique avec effervescence, et dont les sels cristallisent aisément.

Le *sel de baryum*, $C^{42}H^{17}BaO^4 + 2H^2O^2$, est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; distillé avec de l'hydrate de baryte, il donne le méthyltriphénylméthane, corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 62 degrés, et dont les dissolutions étendues possèdent une fluorescence bleue très marquée.

Le *sel d'argent*, séché à 110 degrés, est anhydre. Il est alors très électrique et projeté en tous sens lorsqu'on le touche avec une baguette de verre (Hémilian).

2° ACIDE MÉTHYLTRIPHÉNYLMÉTHANE-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{42}H^{18}O^4$.
Atom... $C^{21}H^{18}O^2 = (C^6H^5)^2.CH.C^6H^3(CH^3).CO^2H$.
($CO^2H : CH : CH^3 = 1.2.5$).

Obtenu par Hémilian en faisant bouillir le sel sodique de l'acide méthyltriphényloxyméthane-carbonique correspondant avec de la poudre de zinc.

Il cristallise dans l'alcool en grosses tablettes, fusibles à 203 degrés. L'hydrate de baryte le dédouble en acide carbonique et en p-méthyltriphényloxyméthane ; l'acide sulfurique le déshydrate et le transforme en méthylphénylanthranol, $C^{42}H^{16}O^2$.

Le *sel de baryum*, $C^{42}H^{17}BaO^4 + 3$ Aq, cristallise en fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est anhydre, insoluble dans l'eau ; il cristallise cependant dans l'alcool à 70 degrés en aiguilles confuses.

3° ACIDE P-TOLYLDIPHÉNYLMÉTHANE-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{42}H^{18}O^4$.
Atom... $C^{21}H^{18}O^2 = CH^3.C^6H^4.CH(C^6H^5).C^6H^4.CO^2H$.

SYN. — *Acide p-crésyldiphénylméthane-carbonique.*

Obtenu par Gresly en attaquant le p-crésylphtalide par la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 154-155 degrés.

Le *sel d'ammonium* est soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles.

Le *sel de baryum*, $2C^{42}H^{17}BaO^4 + 5$ Aq, est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

4° ACIDE β-TRIPHÉNYLPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{42}H^{18}O^4 = C^6H^3(C^{12}H^5)^3O^4$.
Atom... $C^{21}H^{18}O^2 = (C^6H^5)^3.C.CH^2.CO^2H$.

En ajoutant, par petites portions, du malonate de sodium-éthyle à une solution éthérée de bromure de triphénylcarbine, on obtient du triphénylcarbine-malonate d'éthyle, corps qui cristallise dans l'alcool absolu en fines aiguilles, fusibles à 133°,5.

En faisant bouillir cet éther, pendant deux ou trois heures, avec une solution alcoolique de potasse, on le saponifie complètement et on obtient l'acide β-triphénylpropionique.

Cet acide se dépose dans l'alcool bouillant, par le refroidissement, en cristaux fusibles à 177 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, plus facilement dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^4H^4[C^8H^3(C^{12}H^5)^3O^4] + 3KHO^2 = C^2K^2O^6 + 2C^4H^6O^2 + C^6H^3(C^{12}H^5)^3O^4.$$

Le *sel de sodium*, $C^{42}H^{17}NaO^4 + H^2O^2$, cristallise en prismes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de potassium*, $C^{42}H^{17}KO^4 + H^2O^2$, présente le même caractère.

Le *sel de baryum*, $C^{42}H^{17}BaO^4 + Aq$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{42}H^{17}AgO^4$, est anhydre et complètement insoluble dans l'eau : il cristallise en aiguilles microscopiques lorsqu'on précipite la solution du sel sodique par le nitrate d'argent.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{42}H^{18}O^4)$, cristallise en prismes fusibles à 81 degrés, très solubles dans l'alcool (Henderson).

IV

ACIDES $C^{44}H^{20}O^4$.

ACIDE PHÉNYLDITOLYLACÉTIQUE.

Équiv... $C^{44}H^{20}O^4 = C^4H(C^{12}H^5)(C^{14}H^7)^2O^4$.

Atom... $C^{22}H^{20}O^2 = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ (CH^3.C^6H^4)^2 \end{matrix}\right\rangle C.CO^2H(?)$.

Il a été obtenu par Thörner en attaquant à l'ébullition la p-phényltolylpinacoline par l'acide chromique, en solution acétique.

C'est une poudre amorphe, non sublimable, fusible à 78-83 degrés ; elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique cristallisable et les alcalis ; ses solutions alcalines sont précipitées par l'acide carbonique.

Les *sels de calcium*, *de baryum*, *de magnésium*, *de plomb*, *de cuivre* et *d'argent* sont des précipités gélatineux, incristallisables, insolubles dans l'eau.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^4$.

ACIDES $C^{42}H^{16}O^4$.

Lorsqu'on chauffe pendant six à sept heures à 350 degrés, en tubes scellés, l'oxyde de phtalacène, $C^{42}H^{14}O^2$, avec quatre-vingts fois son poids de chaux

sodée, et qu'on reprend le produit de la réaction par de l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique précipite à chaud la liqueur filtrée. On fait recristalliser ce dernier dans l'acide acétique bouillant, on achève la purification par dissolution dans l'ammoniaque, précipitation à l'état de sel d'argent, décomposition du sel par l'acide nitrique dilué et cristallisation de l'acide dans l'acide acétique chaud. On obtient finalement des cristaux jaunâtres, fusibles à 245-247 degrés.

Le *sel d'argent* a pour formule $C^{42}H^{17}AgO^4$ (Gabriel).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES AROMATIQUES PAUVRES EN HYDROGÈNE.

BAEYER. — Acide triphénylméthane-carbonique. *Soc. chim.*, XXXII, 394; XXXV, 331.

BEHLA. — Sur les produits de substitution des acides γ-anthracène-carbonique, et sur l'action de l'oxychlorure de carbone sur le dihydrure d'anthracène. *Soc. chim.*, XLVIII, 424.

BÖRNSTEIN. — Acide γ-anthracène-carbonique. *Soc. chim.*, XLII, 419.

ELS et TÖLLE. — Recherches sur l'acide triphénylacétique. *Soc. chim.*, XLVI, 585.

FITTIG. — Acides atroniques et isatroniques. *Soc chim.*, XXXVI, 408.

FISCHER (O. et E.). — Triphénylméthane : acide triphénylacétique. *Soc. chim.*, XXXII, 237.

GABRIEL. — Dérivés du phtalène : acide phtalacénique. *Soc. chim.*, XLIV, 565.

GOLDSCHMIEDT. — Action du cyanure de potassium sur l'idryldisulfonate de potassium. *Soc. chim.*, XXXV, 33.

GOLDSCHMIEDT et WEGSCHEIDER. — Sur le pyrène : acide pyrène-monocarbonique. *Soc. chim.*, XL, 242.

GRAEBE et LIEBERMANN. — Sur l'acide α-anthracène-carboxylique. *Soc. chim.*, XIII, 464.

GRESLY. — Formation de l'acide triphénylméthane-carbonique au moyen du phénylphtalide. *Soc. chim.*, XLVII, 207.

HANRIOT et SAINT-PIERRE. — Action du potassium sur le triphénylméthane. *Soc. chim.*, 1, 774 (1889).

HÉMILIAN. — Acide méthyltriphénylméthane-carbonique. *Soc. chim.*, XLII, 412.

HENDERSON. — Sur le triphénylcarbine-malonate d'éthyle et sur l'acide β-triphénylpropionique. *Soc. chim.*, XLVIII, 296.

JAPP. — Acides α- et β-phénanthrène-carboxyliques. *Soc. chim.*, XXXVI, 178.

JAPP et SCHULTZ. — Sur l'acide phénanthrène-carbonique. *Soc. chim.*, XXX, 559.

LIEBERMANN et BISCHOF. — Sur le troisième acide anthracène-carbonique. *Soc. chim.*, XXXV, 202.

LIEBERMANN et RATH. — Acides anthracène et anthraquinon-carboxylique. *Soc. chim.*, XXX, 36; XXIV, 216.

OPPENHEIMER. — Produits de condensation de l'aldéhyde téréphtalique avec les hydrocarbures : acide triphénylméthane-p-carbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 525.

SCHILLINGER. — Dérivés de l'acide triphénylméthane-carbonique. *Soc. chim.*, XXXV, 331.

STAHLSCHMIDT. — Acide polyporique. *Soc. chim.*, XXXII, 350.

THÖRNER. — Pinacones et pinacolines : acide phényldilolylacétique. *Soc. chim.*, XXXVII, 286.

ACIDES BIBASIQUES A FONCTION SIMPLE

GÉNÉRALITÉS.

Les acides bibasiques à fonction simple dérivent des glycols. A tout alcool diatomique normal :

$$C^{2n}H^{2p+2}O^4 = C^{2n}H^{2p-2}(H^2O^2)(H^2O^2),$$

répond un acide bibasique à fonction simple :

$$C^{2n}H^{2p-2}O^8 = C^{2n}H^{2p-2}(O^4)(O^4).$$

Soit le glycol ordinaire, $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$. Par oxydation, les éléments de l'eau seront remplacés par des quantités équivalentes d'oxygène, et le résultat final sera de l'acide oxalique :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 4O^2 = 2H^2O^2 + C^4H^2(O^4)(O^4).$$

Aux acides bibasiques ainsi formés répondent :

1° Deux séries de sels normaux : les uns *neutres*, contenant deux équivalents de métal, remplaçant les deux équivalents d'hydrogène basique ; les autres *acides*, dans lesquels un seul équivalent d'hydrogène est remplacé par un métal monoatomique. Exemple :

Acide oxalique..................	$C^4H^2O^8$,
Oxalates neutres.................	$C^4M^2O^8$,
Oxalates acides..................	C^4HMO^8;

2° Deux séries d'éthers : les uns *neutres*, résultant de la combinaison de l'acide avec deux équivalents d'un même alcool ou de deux alcools différents, deux molécules d'eau étant éliminées ; les autres constituant des *acides monobasiques*, jouant le rôle d'éthers monoatomiques, qui résultent de la combinai-

son de l'acide avec un équivalent d'alcool, une seule molécule d'eau étant éliminée :

Éther oxalique (neutre)........... $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} C^4H^2O^8$,

Acide éthyloxalique............... $C^4H^4(C^4H^2O^8)$;

3° Deux séries d'*amides*, les uns *neutres*, les autres jouant le rôle d'*acides monobasiques*. Soit l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$; l'oxalate d'ammonium, en perdant deux molécules d'eau, donnera naissance à l'oxamide :

$$C^4(AzH^4)(AzH^4)O^8 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4 = C^4(AzH^2)(AzH^2)O^4.$$

L'acide oxamique, qui joue le rôle d'un acide monobasique, dérive au contraire de l'oxalate acide d'ammonium :

$$C^4H(AzH^4)O^8 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6 = C^4H(AzH^2)O^6 ;$$

4° Un *anhydride*, qui renferme autant de carbone que l'acide générateur. Exemple :

Acide succinique........................ $C^8H^6O^8$,

Anhydride succinique.................... $C^8H^4O^6$;

5° Deux dérivés pyrogénés : *a*. Un acide monobasique, par perte d'une molécule d'acide carbonique ; c'est ainsi que l'acide malonique engendre l'acide acétique :

$$C^6H^4O^8 - C^2O^4 = C^4H^4O^4 ;$$

b. Un carbure d'hydrogène, la molécule perdant tout son oxygène à l'état d'acide carbonique :

$$C^6H^4O^8 - 2C^2O^4 = C^2H^4.$$

L'expérience démontre que les acides bibasiques possèdent toutes les propriétés fondamentales des acides monobasiques et que les réactions sont les mêmes, ces réactions étant prises 1 à 1 et 2 à 2. Si on admet que le symbole

$$A + B - C$$

représente l'une de ces réactions, et que l'expression

$$A' + B' - C'$$

représente l'autre, la formule générale

$$(A + B - C) + (A' + B' - C$$

exprimera, en général, toutes les réactions d'un acide bibasique.

La basicité des acides n'étant pas toujours en rapport avec la quantité d'oxygène qu'ils renferment, en raison de l'existence des acides à fonction mixte, on

a indiqué différentes méthodes pour résoudre cette question. En général, lorsqu'un corps est véritablement bibasique, par exemple, les quantités de chaleur dégagées pendant la neutralisation par un alcali sont sensiblement les mêmes, pour le premier équivalent et pour le second. On peut tirer de ces déterminations des données précieuses sur la constitution des acides. D'autres méthodes, purement chimiques, ont été indiquées, par exemple l'analyse des sels d'argent.

Pour la détermination de la basicité dans les acides, Fuchs met à profit ce fait : les sulfhydrates alcalins sont décomposés à froid par tous les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il suffit de faire tomber dans une solution de potasse ou de soude, bien exempte de carbonate et saturée d'hydrogène sulfuré, un poids déterminé de l'acide à étudier, 5 décigrammes à 1 gramme seulement : l'hydrogène sulfuré qui se dégage est dosé à la manière ordinaire, au moyen de la liqueur normale d'iode; ou encore volumétriquement par le volume d'air déplacé dans l'appareil où se fait l'essai, à la condition que la température et la pression ne varient pas sensiblement pendant l'expérience, qui ne dure que quelques minutes (1).

Fuchs s'est assuré que, seule, la fonction acide est susceptible de produire la décomposition : les phénols, même polyatomiques, n'exercent aucune action sur les sulfhydrates, et les acides-phénols n'agissent que par leur fonction acide. Toutefois, la méthode n'est pas applicable aux corps nitrés ou halogénés, susceptibles d'éprouver une réduction partielle.

On peut admettre indifféremment plusieurs notations pour formuler les acides bibasiques et représenter leurs métamorphoses.

Par exemple, l'acide succinique et ses sels pourront être représentés ainsi qu'il suit :

Acide succinique................	$C^8H^6O^8 = C^8H^4O^6.H^2O^2$,
Succinate acide de sodium........	$C^8H^5NaO^8 = C^8H^4O^6.HONaO$,
Succinate neutre de sodium......	$C^8H^4Na^2O^8 = C^8H^4O^6.2NaO$,

formules analogues à celles des acides minéraux et de leurs sels, très simples et très compréhensibles pour caractériser les réactions salines. On peut aussi représenter l'acide succinique par la formule :

$$C^8H^6(O^4)(O^4),$$

celle de l'alcool diatomique correspondant étant :

$$C^8H^6(H^2O^2)(H^2O^2),$$

et ce dernier dérivant à son tour des carbures :

$$C^8H^{10} = C^8H^6(H^2)(H^2).$$

Dans la notation atomique, on admet l'existence de deux groupes carboxyles

(1) Fuchs, *Monatshefte für Chemie*, IX, 1132, 1143.

CO^2H), l'hydrogène basique de chacun d'eux pouvant être remplacé par un métal diatomique :

Acide succinique............	$C^4H^6O^4 = CO^2H.CH^2.CH^2.CO^2H.$
Succinate acide de sodium.....	$C^4H^5NaO^4 = CO^2Na.CH^2.CH^2.CO^2H.$
Succinate neutre............	$C^4H^4Na^2O^4 = CO^2Na\ CH^2.CH^2.CO^2Na.$

Au fond, ces nouvelles formules se confondent avec les précédentes : il n'y a là qu'une question de langage, à laquelle on ne doit accorder, selon nous, qu'une importance secondaire.

Les acides bibasiques se partagent en familles, d'après le rapport du carbone à l'hydrogène, conformément aux principes de classification qui ont été adoptés pour les acides monoatomiques.

CHAPITRE PREMIER

PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-2}O^8$.

(SÉRIE OXALIQUE)

GÉNÉRALITÉS.

Presque tous les acides qui répondent à cette formule sont des acides bibasiques à fonction simple. Il est probable cependant que cette formule s'applique aussi à des acides diatomiques et monobasiques, ainsi qu'à des acides monobasiques et monoatomiques. L'acide dialdanique, $C^{16}H^{14}O^8$, qui est triatomique, n'est que monobasique.

Les acides de la série oxalique se forment dans un grand nombre de circonstances :

1° Lorsqu'on oxyde graduellement les *alcools diatomiques* (Wurtz). Tel est le cas du glycol ordinaire qui engendre de l'acide oxalique :

$$C^4H^6O^4 + 4O^2 = 2H^2O^2 + C^4H^2O^8,$$

ou encore en oxydant les *aldéhydes diatomiques :*

$$C^4H^2O^4 + 2O^2 = C^4H^2O^8,$$

ou bien les *alcools* et les *aldéhydes monoatomiques*, comme l'alcool éthylique :

$$C^4H^6O^2 + 5O^2 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2.$$

C'est ce qui arrive, à la longue, dans le mélange d'alcool et d'acide nitrique, connu sous le nom d'*esprit de nitre dulcifié ;*

2° Dans l'oxydation des *carbures acétyléniques* (Berthelot) :

$$C^4H^2 + 4O^2 = C^4H^2O^8,$$

ou des carbures éthyléniques :

$$C^4H^4 + 5O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2,$$

ou même des *carbures forméniques*, mais par voie indirecte :

$$C^4H^6 + 6O^2 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

dernière oxydation qu'on peut effectuer, notamment, par l'intermédiaire d'un dérivé chloré (Berthelot) :

$$C^4Cl^6 + 8KHO^2 = C^4K^2O^8 + 6KCl + 4H^2O^2;$$

3° En oxydant, directement ou indirectement, les *acides monobasiques ;* l'acide butyrique, par exemple, donne de l'acide succinique :

$$C^8H^8O^4 + 3O^2 = C^8H^6O^8 + H^2O^2.$$

Dans toutes les réactions précédentes, les acides bibasiques prennent naissance au moyen de composés qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone ;

4° Au moyen de bromures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}Br^2$. On les transforme par le cyanure de potassium en nitriles, qu'on saponifie par les acides ou les alcalis. C'est ainsi que le bromure d'éthylène fournit d'abord le cyanure d'éthylène et ce dernier l'acide succinique (Maxwell Simpson) :

$$C^4H^4(C^2Az)^2 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^8H^6O^8,$$

réaction qui revient à fixer les éléments de l'oxyde de carbone sur un alcool diatomique par l'intermédiaire d'un nitrile :

$$C^4H^6O^4 + 2C^2O^2 = C^8H^6O^8;$$

5° En attaquant les acides gras cyanés par les acides ou les alcalis. Tel est le cas de l'acide cyanacétique qui engendre l'acide malonique :

$$C^4H^3(C^2Az)O^4 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^4O^8.$$

On peut arriver au même résultat en chauffant avec de la poudre d'argent les acides gras bromés ou iodés :

$$2C^6H^5IO^4 + 2Ag = 2AgI + C^{12}H^{10}O^8;$$

6° Dans l'oxydation des homologues supérieurs de la série $C^{2n}H^{2n-4}O^4$, au moyen de l'acide azotique fumant;

7° Lorsqu'on oxyde les graisses ou les acides gras proprement dits avec l'acide azotique ordinaire. C'est ainsi que ces acides, et même les acides oléique et ricinoléique, etc., fournissent de l'acide azélaïque, $C^{18}H^{16}O^8$, de l'acide sébasique, $C^{20}H^{18}O^8$, etc.;

8° En oxydant, à l'aide de l'acide azotique étendu, les acides acétoniques de la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^6$:

$$C^{10}H^8O^6 + 4O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^8H^6O^8.$$

On peut aussi traiter certains éthers acétoniques par la potasse concentrée :

$$2C^4H^4(C^{14}H^{10}O^{10}) + 3KHO^2 = 2C^4H^6O^2 + C^4H^3KO^4 + C^{10}H^6K^2O^8;$$

9° En réduisant par l'acide iodhydrique les acides triatomiques et tétratomiques, $C^{2n}H^{2n-2}O^{10}$ et $C^{2n}H^{2n-2}O^{12}$:

$$C^8H^6O^{10} + 2HI = I^2 + H^2O^2 + C^8H^6O^8;$$

10° Par la fixation de l'hydrogène, au moyen de l'amalgame de sodium sur les acides bibasiques non saturés de la formule $C^{2n}H^{2n-4}O^8$:

$$C^{10}H^6O^8 + H^2 = C^{10}H^8O^8;$$

11° En remplaçant dans l'acide malonique un ou deux équivalents d'hydrogène non basique par des métaux et ceux-ci par des radicaux alcooliques. C'est ainsi que Conrad et Bischoff ont obtenu les acides isopropylmalonique et méthyléthylmalonique, $C^{12}H^{10}O^8$, dioctylmalonique, $C^{38}H^{36}O^8$, etc.

Les acides bibasiques reproduisent :

1° Les acides monobasiques, $C^{2n}H^{2n}O^4$, lorsqu'on les chauffe à 280 degrés avec une quantité convenable d'acide iodhydrique ;

2° Les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, lorsqu'on les traite dans les mêmes conditions par un grand excès du même réactif (Berthelot).

Avec les haloïdes, ils donnent des produits de substitution. C'est ainsi que l'acide succinique, chauffé en vase clos avec du brome, à une température de 165-170 degrés, fournit de l'acide dibromosuccinique :

$$C^8H^6O^8 + 2Br^2 = 2HBr + C^8H^4Br^2O^8.$$

En présence d'un excès de brome, et à une température de 190 degrés, il se sépare de l'acide carbonique, et on obtient un carbure bromé répondant à un carbure saturé. Par exemple, dans ces conditions, l'acide succinique engendre de l'*hydrure d'éthylène tétrabromé*, dont la formation répond à la décomposition d'un acide tétrabromosuccinique (Bourgoin) :

$$C^8H^2Br^4O^8 = 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4.$$

Au contact des sels d'urane, les acides bibasiques, en solution aqueuse, se dédoublent en acide carbonique et en acide gras (Seekamp); chauffés au rouge avec de la baryte, tout l'oxygène se dégage à l'état d'acide carbonique et il y a formation d'un carbure forménique. Avec l'acide succinique, par exemple, on recueille de l'hydrure d'éthylène :

$$C^8H^6O^8 = 2C^2O^4 + C^4H^6.$$

Les acides bibasiques libres s'électrolysent d'une manière très simple : l'hy-

drogène se rend au pôle négatif et le reste des éléments de l'acide au pôle positif :

$$C^{2n}H^{2n-2}O^8 = \underbrace{H^2}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{(C^{2n}H^{2n-4}O^6 + O^2)}_{\text{Pôle P.}}.$$

Avec l'acide oxalique, on ne recueille que de l'acide carbonique au pôle positif :

$$C^4H^2O^8 = H^2 + 2C^2O^4.$$

Avec l'acide succinique, la plus grande partie de l'acide se reproduit au même pôle (Bourgoin) :

$$(C^8H^4O^6 + O^2) + H^2O^2 = C^8H^6O^8 + O^2.$$

Une petite quantité des éléments de l'acide anhydre sont brûlés par l'oxygène avec production d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :

$$C^8H^4O^6 + 5O^2 = 2C^2O^4 + 2C^2O^2 + 2H^2O^2.$$

En un mot, l'acide succinique libre se comporte ici à la manière des acides minéraux énergiques, qui se reproduisent au pôle positif, la seule différence consistant dans la destruction d'une petite quantité d'acide sous l'influence de l'oxygène. L'éthylène n'apparaît que dans une solution modérément alcaline :

$$(C^8H^4O^6 + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4.$$

Les *anhydrides* des acides bibasiques prennent parfois naissance sous l'influence de la chaleur ou en présence de l'anhydride phosphorique. Gerhardt fait réagir le chlorure d'acétyle sur les acides libres ou sur leurs sels :

$$C^8H^4Ba^2O^8 + 2C^4H^3ClO^2 = 2BaCl + C^8H^4O^6 + C^4H^2O^2(C^4H^4O^4).$$

On peut aussi attaquer les chlorures correspondants par l'acide oxalique anhydre (Anschütz) :

$$C^8H^4Cl^2O^4 + C^4H^2O^8 = C^8H^4O^6 + 2HCl + C^2O^2 + C^2O^4.$$

On traite le produit de la réaction par le chloroforme, qui dissout seulement l'anhydride (1).

Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique fumant les termes supérieurs de la série oxalique, on obtient des corps indifférents, $C^{2n}H^{2n-2}O^6$, huileux, probablement des dérivés aldéhydiques.

Les acides bibasiques sont tous cristallisables, plus solubles dans l'eau que les acides monobasiques qui renferment dans leur molécule la même quantité de carbone; par contre, ils sont moins solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Comme pour la solubilité, on peut les diviser en deux groupes au point de vue de la fusibilité : 1° les acides à nombre pair d'atomes de carbone; 2° les acides à nombre impair, ceux-ci ayant un point de fusion beaucoup moins

(1) Formation des anhydrides des acides mono et bibasiques. *Soc. chim.*, XLIV, 487.

élevé, comme l'a fait remarquer Baeyer et comme le démontre du reste le tableau suivant :

	Form. atom.	Poids moléculaires.	Fusion.	Différences.
Acide oxalique	$C^2H^2O^4$	90	211°	— 80°
— malonique	$C^3H^4O^4$	104	132°	
— succinique	$C^4H^6O^4$	118	180°	— 82°,5
— pyrotartrique normal.	$C^5H^8O^4$	132	97°,5	
— adipique	$C^6H^{10}O^4$	146	148°	

On remarquera, en outre, que le point de fusion tend à s'abaisser avec le poids moléculaire. Ainsi :

1° L'addition de CH^2 dans la molécule, transformant un *acide pair* en un *acide impair*, abaisse le point de fusion de 80 degrés environ ;

2° L'addition de CH^2, transformant son terme impair en un terme pair, élève le point de fusion d'environ 48 degrés.

Il en résulte que, dans chacune des deux séries parallèles, les termes différant entre eux par $2(CH^2)$, ont des points de fusion qui diffèrent de 32 degrés environ ; dans l'une et l'autre série, la fusibilité suit la même marche. Il est digne de remarque que des relations analogues se retrouvent entre les éthers et les amides correspondants (Henry). C'est ainsi que pour les points de fusion, comme pour les points d'ébullition, les nitriles peuvent être divisés en deux séries, la *série paire* étant toujours la moins fusible.

Les acides de la série oxalique ne peuvent être distillés sans altération.

On y rencontre, surtout dans les termes supérieurs, des isoméries nombreuses, analogues à celles qu'on observe dans les acides monobasiques ; ces isoméries commencent d'ailleurs à partir du troisième terme de la série, peut-être même du deuxième.

Acide oxalique	$C^4H^2O^8$.
— malonique	$C^6H^4O^8$.
— succinique	$C^8H^6O^8$.
— pyrotartrique	$C^{10}H^8O^8$.
— adipique	$C^{12}H^{10}O^8$.
— pimélique	$C^{14}H^{12}O^8$.
— subérique	$C^{16}H^{14}O^8$.
— azélaïque	$C^{18}H^{16}O^8$.
— sébacique	$C^{20}H^{18}O^8$.
— brassylique	$C^{22}H^{20}O^8$.
— géorétique (?)	$C^{24}H^{22}O^8$.
. . . .	. . .
— thapsique	$C^{32}H^{30}O^8$.
— roccellique	$C^{34}H^{32}O^8$.
. . . .	. . .
— dioctylmalonique	$C^{38}H^{36}O^8$.
. . . .	. . .
— carnaübique	$C^{50}H^{48}O^8$.
. . . .	. . .
— dicétylmalonique	$C^{70}H^{68}O^8$.

I

ACIDE OXALIQUE.

Équiv... $C^4H^2O^8 + 2H^2O^2 = C^4H^2(O^4)(O^4) + 2H^2O^2$.
Atom... $C^2H^2O^4 + 2H^2O = CO^2H.CO^2H + 2H^2O$.

HISTORIQUE.

L'acide oxalique, entrevu dès l'année 1668 par Duclos, puis observé par Savary en 1773, a été préparé artificiellement en 1776 par Bergmann en oxydant le sucre par l'acide nitrique; Bergmann lui donne le nom d'acide du sucre ou *acide saccharin*, le croyant différent de celui qui avait été signalé dans l'oseille. Avec sa sagacité ordinaire, Scheele, en 1784, démontra l'identité des deux acides et proposa le premier l'emploi de l'acétate de plomb pour précipiter le suc d'oseille. La composition de l'acide oxalique a été établie par Dulong; sa synthèse totale a été effectuée par Berthelot, en partant du carbone et de l'acétylène. Les oxalates ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Thomson, Bérard, Vogel, Péligot, Pelouze, de la Provostaye, Graham, etc., etc. On les rencontre dans un grand nombre de végétaux : les *Oxalis*, la rhubarbe, le tabac, les *Rumex*, les betteraves, les lichens, les choux rouges, les excréments de chenilles; dans l'urine de l'homme, après l'ingestion d'oseille ou de boissons mousseuses; dans le guano, à l'état de sel ammoniacal; dans les *salsola*, à l'état de sel de soude. Rarement l'acide oxalique se rencontre à l'état de liberté : il paraît s'y trouver cependant dans le *Boletus sulfureus*. La *humboldtine* des minéralogistes est de l'oxalate de fer oxydulé.

FORMATION.

L'acide oxalique se forme par synthèse dans plusieurs réactions :

1° En attaquant directement par l'acide chromique le carbone provenant du charbon de bois, purifié au rouge par un courant de chlore (Berthelot) :

$$2C^2 + 3O^2 + H^2O^2 = C^4H^2O^8;$$

2° En oxydant l'acétylène par le permanganate de potassium :

$$C^4H^2 + 4O^2 = C^4H^2O^8,$$

ou l'éthylène par le même agent :

$$C^4H^4 + 5O^2 = H^2O^2 + C^4H^2O^8;$$

ou encore en oxydant l'hydrure d'éthylène par voie indirecte :

$$C^4H^6 + 6O^2 = 2H^2O^2 + C^4H^2O^8,$$

équation qu'on réalise en partant du dérivé chloré, C^4Cl^6, qu'on attaque à 100 degrés par la potasse alcoolique (Berthelot), ou par la potasse aqueuse vers 200 degrés (Geuther) :

$$C^4Cl^6 + 8KHO^2 = 6KCl + 4H^2O^2 + C^4K^2O^8;$$

3° Lorsqu'on oxyde le glycol par l'acide nitrique (Wurtz) :

$$C^4H^6O^4 + 2O^4 = 2H^2O^2 + C^4H^2O^8,$$

ou le glyoxal (Debus) :

$$C^4H^2O^4 + 2O^2 = C^4H^2O^8,$$

ou l'alcool ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + 5O^2 = 2H^2O^2 + C^4H^2O^8,$$

ou, enfin, l'acide acétique par le permanganate de potassium :

$$C^4H^4O^4 + 3O^2 = H^2O^2 + C^4H^2O^8;$$

4° Dans l'hydratation du cyanogène (nitrile oxalique) par l'eau, en présence des acides :

$$C^4Az^2 + 2HCl + 4H^2O^2 = 2AzH^4Cl + C^4H^2O^8;$$

5° Lorsqu'on fait réagir, avec ménagement, le sodium sur l'acide carbonique (Drechsel), à une température supérieure à 300 degrés :

$$2C^2O^4 + Na^2 = C^4Na^2O^8;$$

6° En attaquant l'acide formique par la potasse fondante (Péligot) :

$$2C^2H^2O^4 = H^2 + C^4H^2O^8.$$

Il en est de même, suivant Merz, lorsqu'on chauffe vers 400 degrés du formiate de sodium, à l'abri du contact de l'air.

L'acide oxalique s'obtient par analyse lorsqu'on oxyde une matière organique par l'acide nitrique ou par le permanganate, en présence d'un excès d'alcali. Il se forme encore en chauffant modérément un composé organique (Vauquelin, Gay-Lussac). Par l'intermédiaire de l'essence de térébenthine, l'oxygène naissant réagit sur certains corps, comme l'acide malique, pour les transformer en acide oxalique.

PRÉPARATION.

L'acide oxalique s'obtient pratiquement par les trois procédés suivants :

1° Retirer le suc de certaines plantes fraîches du genre *Rumex*, genre *Oxalis*, le précipiter par l'acétate de plomb et décomposer le sel plombique par une quantité convenable d'acide sulfurique dilué (procédé de Scheele).

2° Oxydation de l'amidon ou des sucres par l'acide nitrique. Pour cela, on attaque 100 parties d'amidon ou de sucre par 800 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1,23, à une température modérée, on évapore au bain-marie, et, la liqueur étant réduite à 1/6e, on la fait cristalliser; l'eau mère, évaporée à siccité, reprise par l'eau, fournit une nouvelle quantité d'acide, qu'on ajoute à la première et qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. La matière première fournit environ 60 pour 100 de son poids d'acide oxalique.

3° Le procédé industriel le plus généralement suivi aujourd'hui consiste à oxyder par les hydrates alcalins la cellulose, en prenant pour point de départ la sciure de bois. Cette dernière est additionnée d'une solution alcaline, formée de 1 partie de potasse et de 2 parties de soude, de manière à former une pâte demi-solide, qu'on chauffe vers 200 degrés dans un cylindre de tôle, en ayant soin de mélanger exactement le tout au moyen d'un agitateur. Il se dégage de l'hydrogène et des hydrocarbures, il reste une masse poreuse, colorée, constituée par des oxalates impurs. On reprend la masse par l'eau froide, qui laisse comme résidu un sel peu soluble, l'oxalate de sodium ; ce dernier est attaqué à l'ébullition par un lait de chaux, d'où résulte un sel calcaire qu'on décompose par l'acide sulfurique dilué. Chose remarquable, l'hydrate de soude seul ne donne qu'un rendement médiocre (Possoz).

Préparé par l'une ou l'autre des méthodes qui précèdent, l'acide oxalique n'est pas encore pur. Pour le purifier, on le dissout dans 8 parties d'eau chaude; il se fait par le refroidissement un dépôt cristallin, qui renferme presque toutes les matières étrangères; l'eau surnageante, évaporée au quart, abandonne des cristaux qu'on purifie complètement par deux ou trois cristallisations successives. On peut encore le chauffer avec précaution, d'où résnlte un sublimé qu'on achève de purifier par cristallisation dans l'eau. Stolba conseille de dissoudre l'acide oxalique dans de l'acide chlorhydrique à 12 à 15 pour 100, de laver les cristaux à l'eau et de les faire cristalliser dans l'alcool. Siebold fait digérer 1 partie d'acide du commerce dans 5 parties d'eau à 38 degrés, laisse reposer pendant six heures, filtre, évapore aux deux tiers; le dépôt est purifié une seconde fois dans l'eau bouillante.

PROPRIÉTÉS.

L'acide oxalique est un corps solide qui cristallise bien, surtout dans l'eau acidulée avec de l'acide nitrique. Il est alors en prismes rhomboïdaux obliques, non efflorescents, retenant deux molécules d'eau de cristallisation, ayant par conséquent pour formule $C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$.

Suivant Lescœur, il se déshydrate d'un seul coup pour fournir l'acide anhydre, sans engendrer d'hydrate intermédiaire. Non seulement ce produit effleuri reprend à l'air humide ses quatre équivalents d'eau, mais à basse température, il y a absorption lente et continue de la vapeur d'eau, ce qui semble indiquer l'existence d'un hydrate renfermant plus de quatre équivalents d'eau (Lescœur).

Chauffé à 100 degrés, il perd son eau de cristallisation ; il est également anhydre lorsqu'on le fait cristalliser dans l'acide sulfurique (Villiers). Sa densité est de 1,64 à 4 degrés, de 1,63 (Husemann), 1,653 à 18°,5 (Clarke). A zéro, il se dissout dans 27 parties d'eau ; à 20 degrés, dans 10 parties seulement.

Voici, d'ailleurs, sa solubilité exacte dans 100 parties d'eau, d'après Alluard, lorsqu'il est desséché :

A zéro....................	3,60
10°......................	5,30
20°......................	10,20
30°......................	15,90
40°......................	22,90
50°......................	32,10
60°......................	44,50
70°......................	63,50
80°......................	97,80
90°......................	120

A 98 degrés, il fond dans son eau de cristallisation, qu'il perd à 100 degrés et même à la température ordinaire sous la cloche sulfurique. Il est soluble dans l'alcool et même dans l'éther : à 15 degrés, 100 parties en poids d'éther en dissolvent 1gr,266 ; 100 parties d'alcool à 90 degrés, 14gr,7 ; et 100 parties d'alcool absolu, 23gr,73 (Bourgoin). Formé depuis les éléments, il dégage 197 calories ; depuis l'acétylène, + 258 calories ; depuis l'acide acétique, + 150 calories (Berthelot).

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide oxalique se volatilise en partie, tandis que le reste se décompose avec production d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. A 98 degrés, il est en pleine fusion, d'après Gay-Lussac ; à 110 degrés, il se dégage de la vapeur d'eau en donnant 6 volumes d'acide carbonique et seulement 5 volumes d'oxyde de carbone, alors que les deux gaz se dégagent à volumes égaux en présence de l'acide sulfurique, comme l'indique la théorie (Döbereiner) :

$$C^4H^2O^8 = H^2O^2 + C^2O^4 + C^2O^2.$$

Cette différence s'explique aisément : sous l'influence de la chaleur seule, l'eau condensée est acide et contient une notable proportion d'acide formique qui prend naissance surtout vers la fin de l'opération :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Si la décomposition n'est pas poussée trop brusquement, tout l'acide oxalique est détruit et il ne s'en volatilise pas sensiblement (Gay-Lussac). Ses dissolutions aqueuses faibles se décomposent complètement avec le temps, un mois en

été, plusieurs mois en hiver, par suite de l'action oxydante de l'air; il se développe dans le liquide des moisissures, accompagnées d'un dégagement d'acide carbonique. Il y a également formation d'acide carbonique lorsqu'on fait passer vers 100 degrés un gaz inerte dans une solution concentrée.

Suivant Seekamp, une solution à 5 pour 100, à laquelle on ajoute 1 pour 100 d'azotate d'urane, n'éprouve aucune altération dans l'obscurité; mais au soleil ou à une température de 100 degrés il se fait aussitôt de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acide formique. Broyé avec 5 à 6 parties de bioxyde de plomb, l'acide oxalique desséché dégage une quantité de chaleur telle, que la masse rougit (Böttger); avec le permanganate de potasse, dès la température de 35 à 40 degrés, il dégage de l'acide carbonique; en présence de la benzaldéhyde et de la diméthylaniline, vers 110 degrés, il donne de la leucomalachite (Anschütz). Chauffé doucement avec de la glycérine, l'acide oxalique se dédouble nettement en acide carbonique et en acide formique (Berthelot) :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4,$$

réaction devenue classique pour préparer l'acide formique.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il engendre un acide aldéhyde, l'acide glyoxylique (Church et Schulze) :

$$C^4H^2(O^4)(O^4) + H^2 = H^2O^2 + C^4H^2(O^2)(O^4);$$

puis l'acide-alcool correspondant, l'acide glycolique, $C^4H^4O^6$:

$$C^4H^2(O^2)(O^4) + H^2 = C^4H^2(H^2O^2)(O^4).$$

L'acide nitrique, les hydrates alcalins en fusion, et, d'une façon plus générale, tous les oxydants déterminent la formation d'acide carbonique :

$$C^4H^2O^8 + O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2.$$

Cette réaction dégage 60 calories. Elle a lieu à froid, en présence d'un excès d'acide sulfurique, sous l'influence du permanganate de potassium, ce qui permet de doser aisément, ce dernier corps; les oxydants, qui réagissent dans un milieu acide, comme le peroxyde de manganèse, donnent également de l'acide carbonique; il en est de même dans l'électrolyse directe de l'acide libre (Bourgoin).

L'acide oxalique décompose aussi les sels d'or en s'oxydant et en donnant un résidu d'or métallique; on doit donc le considérer comme un réducteur énergique.

L'acide oxalique hydraté, à quatre équivalents d'eau, perd son eau de cristallisation à l'étuve, par sublimation, ou sous l'influence de l'acide sulfurique monohydraté (Reichardt) (1). Suivant Villiers (2), on obtient de beaux cristaux anhydres lorsqu'on dissout 1 partie d'acide dans 12 parties d'acide sulfurique;

(1) Reichardt, *Jahresber. der Chemie* (Giessen, Ricker), 371 (1864).
(2) Villiers, *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 415 (1880).

il se dépose au bout de quelques jours, parfois de plusieurs mois, des cristaux transparents, qui sont des octaèdres droits à base rhombe, alors que l'acide hydraté cristallise en prismes clinorhombiques. Exposés à l'air, ces cristaux s'effleurissent, perdent leur transparence et reprennent quatre équivalents d'eau. L'acide anhydre est si avide d'eau qu'il peut enlever ce liquide à l'acide sulfurique qui n'en renferme qu'une petite quantité; aussi n'obtient-on que l'acide hydraté lorsque l'acide sulfurique n'est pas sensiblement monohydraté. Sublimé lentement dans un air sec, l'acide oxalique anhydre fournit des prismes allongés, brillants, qui présentent, en apparence, une forme différente des octaèdres obtenus par dissolution. Peut-être y a-t-il ici un cas de dimorphisme (Villiers).

Suivant Péter, pour préparer facilement l'acide oxalique anhydre, on fait fondre dans un ballon l'acide ordinaire dans son eau de cristallisation, on maintient la chaleur jusqu'à ce que la plus grande partie de l'eau soit chassée et que l'acide commence à se solidifier; on achève la dessiccation au bain d'huile pendant deux ou trois heures, à une température de 145-150 degrés. On dissout le résidu à chaud dans deux à cinq fois son poids d'acide acétique glacial, on filtre rapidement la solution chaude, et on la conserve dans un flacon bien bouché. Les cristaux sont égouttés dans un air sec, puis chauffés à 170 degrés au bain d'huile pour enlever les dernières traces d'acide acétique; on peut aussi les abandonner pendant deux ou trois jours au-dessus de la cloche sulfurique.

L'acide oxalique s'électrolyse directement en donnant de l'hydrogène au pôle négatif et de l'acide carbonique pur au pôle positif (Bourgoin). L'expérience démontre que ce n'est pas la molécule $C^4H^2O^8$ qui subit l'action du courant, mais bien $C^4H^2O^8.2\,H^2O^2$:

$$C^4H^2O^8.2H^2O^2 = \underbrace{3\,H^2}_{\text{Pôle N.}} + 2C^2O^4 + 2O^2.$$

Au pôle positif, l'oxygène naissant brûle une quantité correspondante d'acide oxalique :

$$2(C^4H^2O^8.2H^2O^2) + 2\,O^2 = 4C^2O^4 + 6H^2O^2.$$

Ainsi s'explique l'appauvrissement rapide au pôle positif, contrairement à ce qui a lieu avec la plupart des acides, qui se concentrent ou disparaissent moins vite à ce pôle, par suite de leur reproduction totale ou partielle. On tire de là cette conclusion que la molécule oxalique, dissoute dans l'eau, a pour formule $C^4H^2O^8.2\,H^2O^2$ (Bourgoin).

En raison de son caractère bibasique, l'acide oxalique donne naissance :

1° A deux séries d'oxalates, les uns *neutres*, les autres *acides :*

Oxalates neutres............	$C^4M.M'O^8$,
— acides.............	C^4MHO^8;

2° A deux séries d'éthers correspondants, dont les modes de formation ont été étudiés par Menschutkin (1) ;

(1) *Journ. der russ. chem. Gesellsch.*, XIII, 522.

3° A deux séries d'amides : les uns *neutres*, l'oxamide et le nitrile oxalique (cyanogène) :

Oxamide.............. $C^4H^2O^8 + 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4$,
Nitrile oxalique........ $C^4H^2O^8 + 2AzH^3 - 4H^2O^2 = C^4Az^2$,

les autres *acides* :

Acide oxamique........ $C^4H^2O^8.AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6$.

Oxalates.

Les oxalates alcalins, ainsi que quelques oxalates doubles, sont seuls solubles dans l'eau. On les reconnaît avec l'acide sulfurique concentré, qui se comporte ici comme avec l'acide oxalique : il se dégage des gaz formés à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Bergmann, le premier, employa le sel d'oseille comme réactif des sels de chaux, l'oxalate de calcium étant remarquable par son insolubilité. La formation des oxalates alcalins, depuis l'acide et la base dissous, dégage d'ailleurs des quantités de chaleur intermédiaires entre celle des sulfates et celle des azotates, soit $14,3 \times 2^{Cal}$ pour l'oxalate de sodium. Aussi l'acide oxalique est-il un acide énergique qui déplace l'acide acétique, même à l'état de dissolution (Berthelot). De tous les sels organiques, les oxalates métalliques sont ceux que les acides minéraux ont le plus de peine à décomposer.

Soumis à l'électrolyse, les oxalates se dédoublent très simplement : le métal va au pôle négatif et on recueille de l'acide carbonique au pôle positif :

$$C^4M^2O^8 = M^2 + 2C^2O^4.$$

S'il s'agit d'un sel alcalin, l'oxalate de potassium par exemple, le métal décompose l'eau et il se dégage de l'hydrogène provenant d'une décomposition secondaire (Bourgoin) :

$$M^2 + 2H^2O^2 = 2MHO^2 + H^2.$$

En dissolution aqueuse, les oxalates alcalins sont vivement attaqués par le brome, surtout vers 40 à 50 degrés. Il se forme un bromure et il se dégage de l'acide carbonique :

$$C^4M^2O^8 + Br^2 = 2C^2O^4 + 2MBr.$$

Fondus avec un excès d'alcali, ils se transforment en carbonates, avec dégagement d'hydrogène.

Pour doser l'acide oxalique contenu dans les végétaux, Berthelot et André préparent un extrait aqueux avec l'eau pure, s'il s'agit d'oxalates solubles; avec l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, pour les oxalates insolubles. On précipite l'oxalate de chaux impur par l'ammoniaque, on ajoute de l'acide borique

en excès pour empêcher la précipitation des tartrates, citrates, etc., et on acidule par l'acide acétique. Le précipité, recueilli sur un filtre, est repris par l'acide chlorhydrique et précipité une seconde fois; on répète au besoin cette opération, en prenant les mêmes précautions; on dose l'acide en le décomposant par l'acide sulfurique et en recueillant l'oxyde de carbone. Cette méthode a été appliquée au dosage de l'acide oxalique dans les espèces suivantes : *Rumex acetosa* (0,05 pour 100); *Amarantus caudatus* (oxalate de chaux); *Chenopodium chinoa* (oxalates solubles ou insolubles); *Mesembrianthemum cristallinum* (oxalates solubles et insolubles). Les auteurs admettent que l'acide oxalique se forme dans les feuilles, sous l'influence de la fonction chlorophyllienne, et qu'il passe à l'état de sels sous l'influence des sels solubles qui proviennent du sol et qui sont absorbés par les racines.

Oxalates d'ammonium.

L'*oxalate neutre*, $C^4(AzH^4)^2O^8 + H^2O^2$, se prépare en saturant l'acide oxalique par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammonium. Il est en prismes incolores, rhombiques, hémiédriques, solubles dans 23,69 parties d'eau à 15 degrés, dans 19 parties d'eau à 20 degrés, et dans 2 parties seulement à 100 degrés (Nichols, Heintz). Il s'effleurit dans un air chaud, en perdant une partie de son eau de cristallisation; à la distillation sèche, il donne, entre autres produits, de l'oxamide. Le chlorhydrate d'ammoniaque diminue sa solubilité.

L'*oxalate acide* ou *bioxalate*, $C^4H(AzH^4)O^8 + H^2O^2$, s'obtient en ajoutant au sel précédent de l'acide oxalique, ou même un acide minéral. La réaction est acide; il est moins soluble dans l'eau que le précédent et cristallise dans le système rhombique. La chaleur le transforme en oxamide et en acide oxamique (Balard).

Le *quadroxalate*, $C^4H(AzH^4)O^8.C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$, cristallise en prismes tricliniques, sous la même forme que le sel correspondant de potassium. Il est soluble dans 39,68 parties d'eau à 7°,8 (Nichols).

L'*oxalate d'hydroxylamine*, $C^4H^2O^8(AzH^3O^2)^2$, cristallise en prismes tricliniques, peu solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool (Lossen).

Oxalates de potassium.

L'*oxalate neutre*, $C^4K^2O^8 + H^2O^2$, s'obtient en saturant les oxalates acides par du carbonate de potassium. Il cristallise en prismes rhombiques, ayant pour densité 2,08 (Schiff), solubles dans 3,03 parties d'eau à 16 degrés (N.); il est insoluble dans l'alcool. A 160 degrés, il perd son eau de cristallisation. Berard a décrit un hydrate à trois molécules d'eau.

L'*oxalate acide*, *bioxalate* ou *sel d'oseille*, $C^4HKO^8 + 2Aq$, existe dans le suc de divers Rumex, notamment dans celui de l'*Oxalis acetosella*. Pour l'isoler, on clarifie le suc avec de l'argile ou avec du blanc d'œuf, on concentre et on fait cristalliser. Ce procédé est appliqué en grand dans la Forêt-Noire. Le sel

d'oseille est cité pour la première fois par Angelus Sala, au commencement du dix-septième siècle; Duclos le décrivit en 1688, mais sans en déterminer la nature. Marggraf, de Berlin, y démontra l'existence de la potasse, et Scheele, en 1784, en retira l'acide oxalique. Il cristallise en cristaux rhombiques (de la Provostaye), solubles dans 26,21 parties d'eau à 8 degrés, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool (N.). On se sert du sel d'oseille pour décaper les métaux, pour enlever les taches de rouille et d'encre, l'oxalate double de potasse et de fer étant soluble dans l'eau. Mais il ne faut pas oublier que ce sel, comme l'acide oxalique lui-même, est un poison, même à faible dose.

Le *quadroxalate de potassium*, $C^4HKO^8 . C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$, cristallise en beaux prismes, qui appartiennent au système triclinique. Il se rencontre souvent dans le sel d'oseille du commerce, où il a été découvert par Savary et Wiegler. On le prépare en saturant 1 partie d'acide oxalique par du carbonate de potassium, ajoutant au mélange 5 parties d'acide et faisant cristalliser. Il se forme encore, suivant Anderson, lorsqu'on fait dissoudre à chaud équivalents égaux d'acide oxalique et de chlorure de potassium.

Il se dissout dans 55,25 parties d'eau à 13 degrés (N.). L'alcool absolu le dédouble en acide oxalique et en oxalate acide (Bischoff) (1). Sa densité est égale à 1,765 (Schiff).

Oxalates de sodium.

L'*oxalate neutre de sodium*, $C^4Na^2O^8$, est une poudre cristalline qui se précipite lorsqu'on sature une solution bouillante du sel suivant par du carbonate de sodium. Il se dissout dans 31,1 parties d'eau à 15°,5 et dans 15,8 parties d'eau bouillante. C'est un sel très répandu dans la nature.

L'*oxalate acide*, $C^4HNaO^8 + H^2O^2$, est encore moins soluble que le sel neutre. C'est une poudre cristalline qui exige pour se dissoudre 60,3 parties d'eau à 15°,5 et 67,57 à 10 degrés (L.). D'après Lenssen et Souchay, il n'exige pour se dissoudre que 4,7 parties d'eau bouillante. Il ne se forme pas de sel double lorsqu'on fait cristalliser ensemble un mélange d'oxalate de sodium et d'oxalate de potassium.

Oxalates de lithine.

L'*oxalate neutre*, $C^4Li^2O^8$, est en petits mamelons opaques, solubles pour 13,1 parties d'eau à 19°,5, insolubles dans l'alcool (S. et L.); sa densité à 17°,5 est égale à 2,1213 (Stolba).

L'*oxalate acide*, $C^4HLiO^8 + H^2H^2$, est en petits grains transparents, solubles dans 14,8 parties d'eau à 10 degrés (Rammelsberg), dans 12,8 à 70 degrés (L. et S.).

(1) Bischoff, *Ber. der deuts. chem. Gesellsch.*, XVI, 1347.

Oxalates de rubidium.

L'*oxalate neutre*, $C^4Rb^2O^8+H^2O^8+2H^2O^2$, est une poudre cristalline qui appartient au système monoclinique (Piccard, Grandeau).

L'*oxalate acide*, C^4RbHO^8, se présente sous la même forme.

Le *quadroxalate*, $C^4RbHO^8+C^4H^2O^8$, a pour densité 2,1246 à 18 degrés; il se dissout dans 47 parties d'eau à 21 degrés (Stolba).

Oxalate de calcium.

Équiv... $C^4Ca^2O^8+H^2O^2$.
Atom.... $CaC^2O^4+H^2O$.

Ce sel est sous forme d'une poudre cristalline, remarquable par sa grande insolubilité dans l'eau. Il existe à l'état de cristaux octaédriques, sous forme de *raphides*, dans une foule de végétaux, notamment dans les *Cactus*, dans la sève de plusieurs plantes; d'après Braconnot, il forme parfois la moitié du poids de certains lichens. Schmidt admet que les cristaux sont des octaèdres à base carrée, tandis que Brooke indique un sel prismatique appartenant au système monoclinique (1). On le trouve dans les sédiments urinaires, dans certains calculs vésicaux, dits *calculs muraux;* Schmidt l'a rencontré dans les vésicules biliaires de l'homme et des annimaux. Vesque l'a obtenu sous divers aspects cristallins, dont quelques-uns ressemblent aux concrétions végétales, en mélangeant très lentement, par diffusion ou par capillarité, des solutions de chlorure calcique et d'oxalate de potassium (*Compt. rendus*, t. LXXVIII, p. 149, 300). Il se précipite sous forme d'une poudre blanche toutes les fois qu'un sel de chaux soluble rencontre de l'acide oxalique ou un sel alcalin. Il perd la moitié de son eau de cristallisation à 100 degrés et le reste au-dessus de cette température ; à 150 degrés, il est très électrique et peut être projeté hors d'une capsule par le moindre attouchement, mais il perd cette propriété à mesure qu'il absorbe l'humidité atmosphérique (Berzelius). Il est non seulement à peu près insoluble dans l'eau, mais encore dans l'acide acétique et dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, et même d'acide oxalique, tandis qu'il est aisément dissous par l'acide chlorhydrique et par l'acide nitrique; mais la solution est précipitée à nouveau par la potasse et par les oxalates alcalins. Toutes ces propriétés sont utilisées dans les analyses, dans le dosage et la préparation de l'acide oxalique, la séparation du calcium et du magnésium, etc. Il forme plusieurs sels doubles, notamment le suivant.

L'*oxalate de calcium et de chlorure de calcium*, $C^4Ca^2O^8+2CaCl+7H^2O^2$, se dépose à l'état cristallin lorsqu'on fait dissoudre à chaud l'oxalate de calcium dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique Bien que les cristaux soient inaltérables à l'air, l'eau les dédouble immédiatement en s'emparant du chlorure et en laissant l'oxalate à l'état insoluble (Fritzsche).

(1) Schmidt, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXI, 304. — Brooke, *Journ. of Scien.*, XVI, 449.

Oxalates de baryum.

L'*oxalate neutre*, $C^4Ba^2O^8+H^2O^2$, est une poudre blanche, insipide, qui se précipite lorsqu'on verse une solution d'acide oxalique dans de l'eau de baryte, ou qu'on décompose un oxalate alcalin par un sel soluble de baryum. Il est très peu soluble, car il exige environ 2500 parties d'eau pour se dissoudre. Lorsqu'il ne retient qu'un équivalent d'eau, il cristallise dans le système monoclinique (Loschchmidt).

L'*oxalate acide*, $C^4HBaO^8+H^2O^2$, se dissout dans 392 parties d'eau à 17 degrés (L. et S.). Il se forme lorsqu'on mélange des quantités à peu près équivalentes de solutions saturées d'acide oxalique et de chlorure de baryum ; il se dépose alors sous forme de petits rhombes aigus, décomposables par l'eau. Suivant Bergmann, on obtient un sel acide en traitant le carbonate, le chlorure ou le nitrate de baryum avec un excès d'acide oxalique ; la liqueur chaude, filtrée, l'abandonne en cristaux, que l'eau dédouble en acide oxalique libre et en oxalate neutre ; dans un sel préparé avec le carbonate, Bérard a trouvé 45 pour 100 de baryte ; aussi, selon Graham, ce produit ne serait que de l'oxalate neutre souillé d'acide oxalique.

L'*oxalate double de baryum et de chrome* a été obtenu par Clarke et Keller sous deux modifications, l'une vert foncé, l'autre vert clair. Le premier, qui cristallise en aiguilles soyeuses, renferme six molécules d'eau ; sa densité à 27 degrés est égale à 2,392 ; le second, qui cristallise également en aiguilles, a pour densité 2,896 à 28 degrés (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 441).

Oxalates de strontium.

L'*oxalate neutre*, $C^4St^2O^8$, paraît susceptible de cristalliser tantôt avec cinq équivalents d'eau, tantôt avec deux seulement. C'est un précipité blanc qui exige jusqu'à 12000 parties d'eau froide pour se dissoudre, mais qui est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante ; il se dissout surtout à chaud dans une solution de chlorhydrate ou d'azotate d'ammonium ; il retient encore à 100 degrés et même au-dessus son eau de cristallisation. Il forme, suivant Rainey, avec le chlorure de strontium, les sels doubles suivants :

$$C^4St^2O^8 + 2\,ClSt + 6\,H^2O^2 ; 3\,C^4St^2O^8.2\,ClSt + 16\,H^2O^2 \text{ (1)}.$$

L'*oxalate acide*, suivant Leussen et Souchay, a pour formule $C^4StHO^8+H^2O^2$.

L'*oxalate de strontium et de chrome*,

$$St^3Cr^2(C^4O^8)^3 + 6\,H^2O^2,$$

se dépose en aiguilles vertes, soyeuses, lorsqu'on mélange à froid des solutions étendues de chlorure de strontium et d'oxalate chromo-potassique. Avec des

(1) Rainey, *Jahresber. der Chemie* (Giessen, Ricker), 377 (1865).

solutions chaudes et concentrées, il se dépose un sel à cinq molécules d'eau (Clarke). Les eaux mères, après concentration, abandonnent des croûtes cristallines, vertes, d'un oxalate de strontium de chaux et de potassium, paraissant contenir également six molécules d'eau.

Oxalates de magnésium.

L'*oxalate neutre*, $C^4Mg^2O^2+2H^2O^2$, est un précipité blanc, fort peu soluble, qu'on obtient en décomposant l'oxalate neutre de potassium par un sel de magnésie; il se produit même avec du bioxalate de potassium, et la liqueur renferme alors du quadroxalate. On connaît plusieurs sels doubles, qui ont été étudiés par Kayser (1), par Lenssen et Souchay (2).

L'*oxalate double de magnésium et d'ammonium*,

$$C^4Mg(AzH^4)O^8.C^4Mg^2O^8 + H^2O^2,$$

se dépose peu à peu sous forme de croûte cristalline lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de chlorure de magnésium et d'oxalate neutre d'ammonium, surtout en présence d'un excés d'ammoniaque. Sature-t-on á l'ébullition une solution concentrée d'oxalate neutre d'ammonium par l'oxalate de magnésie, ou une solution de sel acide par la magnésie et qu'on filtre à chaud, il se dépose par le refroidissement des mamelons blancs, solubles dans l'eau, paraissant avoir pour formule :

$$2C^4(AzH^4)^2O^8.C^4Mg(AzH^4)O^8 + 2H^2O^2.$$

L'*oxalate double de magnésium et de potassium*, $C^4MgKO^8+3H^2O^2$, se prépare en faisant bouillir une solution concentrée d'oxalate de magnésium récemment préparé; il se dépose, par le refroidissement, dans la liqueur filtrée, des flocons blancs, qui s'effleurissent à l'air; ils sont à peine solubles dans l'eau froide et l'eau chaude les décompose en séparant de l'oxalate de magnésium.

Oxalates d'aluminium.

Lorsqu'on dissout de l'aluminium dans de l'acide oxalique, il reste à l'évaporation une masse amorphe, transparente, rougissant le tournesol, à la fois astringente et douceâtre; elle est déliquescente à l'air et se boursoufle par la chaleur. 1 partie d'alumine et 1 partie de sel d'oseille, dissous dans l'eau, laissent à l'évaporation un sel gommeux, fort soluble, mais non déliquescent. Avec le bioxalate de soude et l'aluminium, par une évaporation lente, et surtout en présence d'un peu d'alcool, il se dépose des lames minces, qui perdent leur

(1) Kayser, *Ann. Poggend.*, LX, 143.
(2) Lenssen et Louchay, Oxalates, *Ann. der Chem und Pharm.*, XCIX, 31; C, 308; CII, 35; CIII, 308; CV, 245.

eau de cristallisation à 100 degrés et qui laissent à la calcination un mélange d'alumine et de carbonate de sodium. Enfin, lorsqu'on ajoute à une solution concentrée de chlorure de baryum de l'oxalate acide d'alumine, il se forme de petites aiguilles soyeuses, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans 30 parties d'eau bouillante, constituant un *oxalate double de baryum et d'aluminium*. Avec la strontiane, on obtient un composé analogue (1). Lenssen, Löwenthal, Collin, ont donné les formules de plusieurs sels doubles d'alumine avec la soude, l'ammoniaque, la potasse, la baryte, la magnésie, etc.

Oxalates de chrome.

Une dissolution chlorhydrique d'oxyde de chrome donne avec l'oxalate neutre d'ammonium un précipité vert pâle, pulvérulent. Faite à froid, la solution d'hydrate de chrome dans l'acide oxalique est d'un rouge-cerise ; à l'ébullition, elle devient verte, pour reprendre sa couleur rouge par le refroidissement ; évaporée lentement, elle laisse une masse vitreuse, d'un noir violacé ; mais la solution verte, évaporée à chaud, laisse un résidu vert. Ces solutions ne sont pas troublées par l'ammoniaque et par les sels de calcium ; mais elles précipitent par l'eau de chaux, et, à chaud, par la potasse. Elles donnent avec les oxalates alcalins et alcalino-terreux ou terreux deux séries d'oxalates doubles, correspondant aux oxalates acides et aux quadroxalates, les premiers bleus, les seconds cerise ou d'un rouge grenat.

L'*oxalate double de chrome et d'ammonium*, $C^4Cr(AzH^4)O^8+H^2O^2$, s'obtient en saturant une solution de bioxalate d'ammonium par l'hydrate de chrome. A l'évaporation, il se dépose des paillettes bleues, qui sont isomorphes avec l'oxalate de chrome et de potassium (E. Kopp). Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau. Le *sel grenat*, $C^4Cr(AzH^4)O^8.4H^2O^2+C^4Cr^2O^8$, est semblable au sel de potassium correspondant et se prépare de la même manière.

L'*oxalate bleu de chrome et de potassium*, $C^4CrKO^8+H^2O^2$, se prépare en saturant à l'ébullition le bioxalate de potassium par l'hydrate de chrome (2). On l'obtient encore en dissolvant à chaud 1 partie de bichromate de potassium et 2 parties d'acide oxalique, dans 1 partie d'eau. Il cristallise en gros prismes, noirs par réflexion et d'un beau bleu par transmission. Les cristaux, qui appartiennent au système monoclinique, se dissolvent dans 5 parties d'eau à 15 degrés, en donnant un soluté vert par réflexion, rouge par transmission. A l'ébullition, il reste un résidu vert, amorphe, que l'eau dissout et laisse à l'évaporation lente sous forme de cristaux bleus.

Le *sel rouge*, $C^4CrKO^8+2H^2O^2$, a été obtenu par Croft en saturant le quadroxalate de potassium par l'hydrate chromique (3). Il est en tables rhomboïdales ou en grains d'un rouge foncé, solubles dans 10 à 12 parties d'eau ; à froid, la solution est rouge-cerise ; à l'ébullition, elle est d'un vert très foncé ; la solu-

(1) Rees Reece, *Compt. rend.*, XXI, 1116.

(2) Malaguti, *ibid.*, XVI, 458. — Warington, *Philosoph. Magaz. and Journ. of Science*, XXI, 202.

(3) Croft, *même recueil*, XXI, 197.

tion bouillie laisse déposer, au bout de quelques jours, des grains couleur grenat ; mais, si on l'évapore immédiatement, on n'obtient qu'une masse verte et amorphe.

L'*oxalate de chrome et de sodium*, C^4CrNaO^8+3Aq, se prépare en saturant à l'ébullition l'oxalate acide de sodium par l'hydrate de chrome. Il est en tables hexagonales ou en prismes rhomboïdaux, légèrement efflorescents, très solubles dans l'eau, noirs par réflexion, d'un bleu foncé par transmission.

L'*oxalate de chrome et de baryum*, C^4CrBaO^8, qui cristallise avec deux ou trois molécules d'eau, se précipite quand on traite par un sel de baryum une solution alcaline d'oxalate bleu de chrome. Il est en petites aiguilles violet foncé, fort peu solubles à froid, solubles dans 30 parties d'eau bouillante.

L'*oxalate de chrome et de calcium*, C^4CrCaO^8, qui peut cristalliser avec trois ou avec six molécules d'eau, est en aiguilles soyeuses, d'un violet foncé, peu solubles dans l'eau (Rees Reece).

L'oxalate de chrome, de calcium et de potassium, qui cristallise avec quatre molécules d'eau, a été obtenu par Hartley en mélangeant les solutions d'oxalate chromo-potassique et d'oxalate de calcium, ou encore en faisant bouillir ce dernier sel avec le dichromate de potassium. Il cristallise en prismes verts, qui deviennent violets en perdant leur eau de cristallisation dans le vide. Il se dissout dans 22 parties d'eau à 16 degrés et dans 5 parties d'eau bouillante. Les cristaux sont doués du pléochroïsme (*Proced. Roy. Soc.*, t. XXI, p. 499).

Le *sel double de plomb*, C^4CrPbO^8+5Aq, est un corps bleu gris, qu'on prépare en traitant par l'acétate de plomb l'oxalate bleu de chrome et de potassium.

Le *sel double d'argent*, C^4CrAgO^8+3Aq, se dépose en aiguilles brillantes, d'un bleu foncé, en ajoutant du nitrate d'argent dans l'oxalate bleu de chrome et de potassium. Il se dissout dans 65 parties d'eau froide et dans 9 parties seulement d'eau bouillante.

Oxalates d'urane.

Ces sels ont été préparés et étudiés par Péligot, Rammelsberg, Ebelmen, de la Provostaye (1). On connaît des *sels uraneux* et des *sels uraniques*.

Le *sel uraneux*, $C^4U^2O^8+3H^2O^2$, se prépare en ajoutant de l'acide oxalique dans une solution de protochlorure d'urane. C'est un précipité blanc verdâtre, qui perd dans le vide les deux tiers de son eau de cristallisation.

L'*oxalate double d'uranium et d'ammonium*, $C^4U(AzH^4)O^8$, se dépose à l'état cristallin lorsqu'on fait dissoudre à l'ébullition l'hydrate de protoxyde d'urane, récemment préparé, dans un soluté de bioxalate d'ammonium. En faisant bouillir le même hydrate avec du sel d'oseille, on obtient une poudre grise, qui paraît être un sel double de potassium (R.).

L'*oxalate uranique* ou *d'uranyle*, $C^4(U^2O^2)O^8+3H^2O^2$, est un sel jaune,

(1) Péligot, *Ann. chim. et phys.* [3], V, 26, 32. — Rammelsberg, *Ann. chim. de Poggend.*, LIX, 20. — Ebelman, *Ann. chim. et phys.* [3], V, 189. — De la Provostaye, *même recueil*, 49.

qu'on prépare en mélangeant à chaud une solution concentrée d'azotate d'uranyle avec de l'acide oxalique. Par le refroidissement, il se dépose un sel à peine soluble dans l'eau froide, exigeant 30 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. Il se dissout aisément dans les acides, et à chaud dans les oxalates de potassium et d'ammonium, pour engendrer des sels doubles, qui se déposent par le refroidissement.

L'*oxalate d'uranyle et d'ammonium*, $C^4(U^2O^2)(AzH^4)O^8+H^2O^2$, est un sel jaune, en beaux prismes transparents, qu'on obtient en dissolvant à chaud l'oxalate d'uranyle dans l'ammoniaque. Il appartient au système rhombique (Péligot).

L'*oxalate d'uranyle et de potassium*, $C^4(U^2O^2)KO^8+3\,Aq$, est en prismes rhomboïdaux, inaltérables à l'air, perdant à 100 degrés leur eau de cristallisation.

Oxalates de manganèse.

Lorsqu'on dissout le carbonate manganeux dans l'acide oxalique, on obtient un sel rosé, cristallin, à peine soluble dans l'eau, paraissant avoir pour formule $C^4Mn^2O^8+5\,Aq$. Suivant Gorgen (1), il existe un sel rose, cristallisable en aiguilles prismatiques, avec trois molécules d'eau de cristallisation; Schneider a décrit un sel à deux molécules d'eau (2), ayant pour densité 2,422-2,457 à 21°,7. Suivant Irsemann, l'oxalate de manganèse a pour densité 2,453 à 20 degrés, 2,457 à 21°,7. L'oxalate de manganèse se précipite par l'addition d'acide oxalique à un sel manganeux (Liebig). Chauffé un peu au-dessus de 100 degrés, il perd son eau de cristallisation; si on le calcine alors dans un tube, il donne volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, en laissant comme résidu une masse verte de protoxyde de manganèse. Dissous dans une solution d'oxalate neutre de potassium, il abandonne à l'évaporation des cristaux roses d'*oxalate double de manganèse et de potassium*. Avec une solution neutre d'ammoniaque, il donne de petites aiguilles ayant pour formule $C^4Mn(AzH^4)O^8+2\,H^2O^2$. Ce sel, qui est peu soluble dans l'eau, s'effleurit à l'air; en ajoutant de l'ammoniaque à la solution aqueuse du sel précédent, il se dépose une autre combinaison sous forme d'aiguilles ou de poudre cristalline. Suivant Lenssen et Souchay, il existe plusieurs sels doubles ayant les formules suivantes :

$$C^4Mn^2O^8.AzH^3+3\,H^2O^2 - C^4Mn^2O^8.C^4(AzH^4)^2O^8+2\,H^2O^2$$
$$- C^4Mn^2O^8.2\,C^4(AzH^4)^2O^8+4\,H^2O^2 - C^4Mn^2O^8.5\,C^4(AzH^4)O^8+8\,H^2O$$
$$- C^4Mn^2O^8.7\,C^4(AzH^4)^2O^8+8\,H^2O^2$$
$$- C^4Mn^2O^8.C^4K^2O^8+2\,H^2O^2 - Mn^2K^3(C^4O^8)^3+3\,H^2O^2.$$

(1) *Jahresber. der Chemie*, 245 (1858).
(2) Schneider, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXIII, 78. — Clarke, *Berichte der deuts. chem. Gesellsch.*, XII, 1398.

Oxalates de fer.

Il existe des oxalates ferreux et des oxalates ferriques, qui ont été décrits par Vogel, Rammelsberg, Döbereiner, Bussy, Liebig, Schabus, Reece, Eder et Valenta, etc. (1).

1° *Sels ferreux.* — Le *sel ferreux*, $C^4Fe^2O^8+3Aq$, connu des minéralogistes sous le nom de *humboldite* ou fer *oxalaté*, se trouve dans les lignites sous forme d'une substance jaune, ocreuse, très tendre, ayant pour densité 1,3 à 1,4, laissant à la calcination un résidu noir, attirable à l'aimant.

Lorsqu'on dissout le fer dans une dissolution d'acide oxalique, il se dégage de l'hydrogène et il se dépose une poudre jaune clair ; on obtient de petits cristaux citronnés, brillants, ayant pour formule $C^4Fe^2O^8+2H^2O^2$, lorsqu'on précipite le sulfate ferreux par l'oxalate neutre de potassium, ou même par l'acide oxalique ; on peut aussi abandonner au soleil une solution d'oxalate ferrique dans l'acide oxalique. Ce sel est à peine soluble dans l'eau froide et fort peu soluble dans l'eau bouillante. La solution de fer dans l'acide oxalique, avant la saturation complète, abandonne des prismes vert jaunâtre, très solubles, efflorescents, paraissant constituer un oxalate ferreux acide, ou, d'après Barreswil, un *oxalate ferroso-ferrique*. Suivant Lenssen et Souchay, l'oxalate jaune-citron, à deux molécules d'eau, exige 4500 parties d'eau froide pour se dissoudre et 3800 parties d'eau bouillante.

Soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, en laissant un résidu d'oxyde de fer, mélangé d'un peu de fer (Liebig, Birnie) ; ce résidu, qui est pyrophorique, prend feu à l'air et se transforme en peroxyde.

2° *Sels ferriques.* — Lorsqu'on traite l'hydrate ferrique par l'acide oxalique, en quantité insuffisante pour le dissoudre, on obtient une poudre jaune, neutre, à peine soluble dans l'eau. Le même sel se précipite par l'addition d'un peu d'oxalate neutre de potassium à un sel ferrique. Il se dissout dans l'acide oxalique en formant une solution incolore, qui se colore peu à peu au soleil en jaune verdâtre, en dégageant de l'acide carbonique et en déposant des cristaux d'oxalate ferreux, jusqu'à décoloration complète. Dissous dans les oxalates acides des métaux alcalins, l'hydrate ferrique engendre de nombreux sels doubles, qui ont été étudiés par Bussy, Schindler, Wackemoder, Kayser, Winkelblech, Souchay et Lenssen, Rammelsberg et Schabus, Reece, Eder et Valenta. Voici les principaux :

L'*oxalate de fer et d'ammonium*, $C^4Fe(AzH^4)O^8$, se prépare, d'après Bussy, en ajoutant de l'hydrate ferrique dans une solution chaude d'oxalate acide

(1) Vogel, *Journ. f. prakt. Chem.*, VI, 339. — Rammelsberg, *Ann. de Poggend.*, XLVI, 283 ; LXVIII, 276. — Döbereiner, *Journ. f. Chem. und Phys.*, LXII, 90. — Bussy, *Journ. pharm. et chim.*, XXIV, 609. — Reece, *Compt. rend.*, XXI, 1116. — Jörgensen, *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XVIII, 239 ; XIX, 67

d'ammonium. Il se dépose, par le refroidissement, sous forme de petits octaèdres anhydre, à base rhombe, d'un bleu verdâtre; il jaunit à la lumière. La solution aqueuse dégage de l'acide carbonique au soleil et laisse déposer une poudre jaune d'oxalate ferreux. Il se dissout dans son poids d'eau à 20 degrés et dans 0,79 d'eau bouillante.

L'*oxalate de fer et de potassium*, $C^4FeKO^8 + H^2O^2$, s'obtient en petits prismes aplatis ou en paillettes d'un vert-émeraude, appartenant au système monoclinique (Rammelsberg, Schabus). Il s'effleurit dans un air sec et se décompose promptement à la lumière, en déposant de l'oxalate ferreux. Il est isomorphe avec l'oxalate de chrome et de potassium (E. Kopp).

L'*oxalate de fer et de sodium*, $C^4FeNaO^8 + H^2O^2$, est en cristaux verts, assez solubles dans l'eau.

L'*oxalate de fer et de baryum*, $C^4FeBaO^4 + 2$ Aq (?), se précipite lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum dans un soluté concentré d'oxalate de fer et d'ammonium. Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses, d'un jaune verdâtre.

L'*oxalate de fer et de strontium*, $C^4FeSrO^8 + 3\,H^2O^2$, se prépare comme le sel précédent. Il est cristallisable, tandis que l'oxalate *de fer et de calcium* est amorphe.

Oxalates de zinc.

L'*oxalate de zinc*, $C^4Zn^2O^8 + 2\,H^2O^2$, est un précipité blanc, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, dans l'acide chlorhydrique, et à chaud dans le chlorure d'ammonium. Densités : à 17°,5, 2,582; à 24°,5, 2,562 (Wilson).

L'*oxalate de zinc et d'ammoniaque* se précipite sous forme de petites aiguilles lorsqu'on ajoute de l'acide oxalique dans une solution aqueuse de chlorure de zinc, sursaturée d'ammoniaque (Wackenroder).

Suivant Kayser, lorsqu'on fait digérer de l'oxalate acide d'ammoniaque avec du carbonate de zinc, la liqueur filtrée abandonne à l'évaporation des mamelons blancs, peu solubles dans l'eau, ayant pour formule :

$$C^4Zn^2O^8 + 2\,C^4(AzH^4)^2O^8 + 3\,H^2O^2.$$

L'*oxalate de zinc et de potassium*, $C^4KZnO^8 + 2\,H^2O^2$, se prépare en faisant bouillir avec de l'eau l'oxalate de potassium et l'oxalate de zinc; par le refroidissement, la liqueur filtrée laisse déposer de petites tables transparentes, à peine solubles dans l'eau froide, que l'eau bouillante dédouble en déposant de l'oxalate de zinc.

Oxalates de cobalt.

Comme pour les sels de fer, il existe des sels cobalteux et des sels cobaltiques.

1° *Sels cobalteux.* — Le sel neutre, $C^4Co^2O^8 + 2\,H^2O^2$, se prépare en faisant digérer le carbonate de cobalt avec un excès d'acide oxalique. C'est une poudre rose, à peine soluble dans l'eau et dans l'acide oxalique, soluble dans l'ammoniaque. Traité par la potasse bouillante, il se transforme en un sel bleu, basique, ayant pour formule $C^4Co^2O^8 + 2\,Co^2O^2 + 2\,H^2O^2$. Dissous dans l'oxalate acide d'ammonium, la solution abandonne à l'évaporation spontanée des cristaux d'un rose pâle, peu solubles dans l'eau. Avec l'oxalate neutre de potassium, à l'ébullition, il se dépose par le refroidissement des cristaux rhomboïdaux, rosés, insolubles dans l'eau, constituant un oxalate double de cobalt et de potassium.

2° *Sels cobaltiques.* — Lorsqu'on fait dissoudre l'oxalate de cobalt dans l'ammoniaque concentrée, on obtient, à l'évaporation spontanée, de gros cristaux d'un rouge foncé, peu solubles dans l'eau et dans l'ammoniaque aqueuse; bouillis avec une lessive de potasse, ces cristaux dégagent de l'ammoniaque et laissent précipiter du peroxyde de cobalt brun. D'après Gmelin, ils répondraient à la formule suivante :

$$3\,C^4O^6.12\,AzH^3.2\,CoO^3 + 2\,H^2O^2.$$

D'après Freeman, l'oxalate de cobalt a pour densité 2,325 à 19 degrés; 2,296 à 20°,5 (*Deuts. chem. Gesellschaft*, 1390; 1879).

Les sels doubles ammoniacaux ont été étudiés par Braun, Clarke, Jörgensen, Rammelsberg, Gibbs et Genth (1).

Oxalates de nickel.

Le *sel neutre*, $C^4Ni^2O^8 + 2\,H^2O^2$, est un précipité verdâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. Il se dissout dans l'oxalate de potassium pour former un sel double cristallisable; avec l'oxalate neutre d'ammonium, on obtient à l'évaporation des cristaux verts; en ajoutant un peu d'ammoniaque à la dissolution aqueuse de ce dernier sel, il se produit un précipité vert pâle, soluble en bleu dans l'ammoniaque. Suivant Winckelbech, ce précipité est un oxalate de nickelammonium et de nickel, ayant pour formule :

$$C^4Ni(AzH^3Ni)O^8 + 3\,H^2O^2.$$

Rammelsberg a décrit un composé ayant pour formule :

$$C^4Ni^2O^8.C^4K^2O^8 + 6\,H^2O^2;$$

et Rautenberg un sel double ayant pour composition :

$$C^4Ni^2O^8 + C^4Co^2O^8 + 4\,AzH^3 + 9\,Aq\ (2).$$

(1) Braun, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXII, 43. — Jörgensen, *Journ. f. prakt. Chem.* [2], XIX, 67; XXIII, 251. — Gibbs et Genth, *Jahresber. der Chem.*, 234 (1857). — Clarke, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XII, 1399.

(2) Rautenberg, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXIII, 360.

D'après Irsemann, l'oxalate de nickel a pour densité 2,235 à 18°,5, 2,218 à 19 degrés.

Oxalates de cuivre.

Ils ont été étudiés par Hausemann et Löwenthal, Graham, Rammelsberg, Troost, Vogel et Wöhler.

Le *sel neutre*, $C^4Cu^2O^8+H^2O^2$, est un précipité d'un bleu verdâtre, peu foncé, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'acide oxalique. Il se dissout facilement dans les oxalates alcalins.

L'*oxalate de cuivre et d'ammonium*, $C^4Cu(AzH^4)O^8+H^2O^2$, est en paillettes rhombes, d'un bleu ciel foncé, inaltérables à l'air. Pour le préparer, on dissout le sel précédent dans l'oxalate neutre d'ammonium, ou l'oxyde de cuivre dans l'oxalate acide d'ammonium. Il se dissout un peu dans l'eau, en se décomposant partiellement. On connaît, en outre :

1° Un *oxalate de cuprammonium*, $C^4(AzH^3Cu)^2O^8+H^2O^2$, qui cristallise en prismes hexagones, courts, aplatis, d'un bleu-ciel foncé, s'effleurissant à l'air, en perdant de l'eau et de l'ammoniaque. Il prend naissance lorsqu'on évapore une solution d'oxalate de cuivre dans l'ammoniaque aqueuse;

2° Un *oxalate de cuivre et de cuprammonium*, $C^4Cu(AzH^3Cu)O^8$, qui se dépose sous forme d'une poudre cristalline, d'un bleu azuré, lorsqu'on traite l'ammoniaque par un excès d'oxalate de cuivre.

L'*oxalate de cuivre et de potassium*, C^4KCuO^8, cristallise en rhomboèdres bleus avec deux équivalents d'eau, peu solubles dans l'eau, ou en aiguilles aplaties avec quatre équivalents d'eau. L'eau bouillante le décompose avec séparation d'oxalate de cuivre.

L'*oxalate double de cuivre et de sodium*, $C^4CuNaO^8+H^2O^2$, est en aiguilles aplaties, d'un bleu ciel foncé.

Oxalates d'étain.

Le *sel neutre*, $C^4Sn^2O^8$, se prépare aisément en ajoutant dans une dissolution bouillante d'acide oxalique une dissolution acétique de protoxyde d'étain. Il cristallise immédiatement, par le refroidissement, en aiguilles brillantes, à peine solubles dans l'eau, que l'eau bouillante décompose partiellement avec formation d'un sous-sel blanc. Les cristaux, qui sont neutres et anhydres, se dissolvent dans les oxalates alcalins pour former des sels doubles. D'après Wilson, l'oxalate d'étain a pour densité 3,558 à 18 degrés, et 3,584 à 23 degrés.

L'*oxalate d'étain et d'ammonium*, $C^4Sn(AzH^4)O^8+Aq$, constitue des cristaux volumineux, que la chaleur fond et décompose avec une forte détonation.

L'*oxalate d'étain et de potassium*, $C^4SnKO^8 + Aq$, se prépare en ajoutant un grand excès d'hydrate stanneux dans une solution d'oxalate acide de potassium. Il est en cristaux incolores, rhombiques, transparents, volumineux. Il est très soluble dans l'eau, mais le soluté devient laiteux au bout de quelque temps ; à l'ébullition, il abandonne un précipité gélatineux blanc, parfois entièrement noir.

L'*oxalate d'étain et de sodium* est en cristaux anhydres, semblables aux précédents.

Oxalate de bismuth.

Le *sel neutre* cristallise avec une molécule d'eau. C'est une poudre blanche, cristalline, qu'on obtient en dissolvant l'oxyde de bismuth dans l'acide oxalique, ou en le faisant bouillir avec de l'oxalate acide de potassium. L'eau bouillante le transforme en un sous-sel blanc, cristallin, assez soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide nitrique faible (1).

Oxalates d'antimoine.

L'acide oxalique ne dissout que difficilement l'oxyde d'antimoine calciné. On obtient un sous-sel, $C^2O^6Sb^2O^3, Aq$, soit en faisant bouillir une solution d'acide oxalique avec la poudre d'Algaroth ou l'oxyde d'antimoine précipité, soit en traitant par l'acide chlorhydrique ou par l'acide oxalique une solution bouillante d'oxalate d'antimoine et de potassium. C'est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau froide, que l'eau chaude décompose en partie.

L'*oxalate d'antimoine et de potassium* :

$$3C^2O^6.Sb^2O^3.3KO + 3H^2O^2,$$

a été obtenu par Bussy en faisant bouillir une solution de sel d'oseille avec un excès d'oxyde d'antimoine. Il cristallise dans le système monoclinique (Rammelsberg), sous forme de prismes transparents, assez solubles dans l'eau, perdant à 100 degrés leur eau de cristallisation ; étendue de beaucoup d'eau, la solution dépose de l'oxyde d'antimoine ; elle est également décomposée par les acides et les alcalis.

Oxalates de plomb.

L'*oxalate de plomb*, $C^4Pb^2O^8$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, soluble dans l'acide nitrique. A l'ébullition, il se dissout

(1) Boussingault, *Ann. chim. et phys.*, LIV, 266.

(2) Lassaigne, *Journ. de chim. méd.*, III, 278. — Bussy, *Journ. de pharm.*, XXIV, 616. — Péligot, *Ann. chim. et phys.* [2], XX, 291.

dans le chlorhydrate, l'azotate et le succinate d'ammoniaque, mais il est insoluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque. Chauffé graduellement dans une cornue, il se décompose vers 300 degrés, en dégageant 3 volumes d'acide carbonique pour 1 volume d'oxyde de carbone, et en laissant comme résidu un sous-oxyde de plomb (Pelouze) :

$$2C^4Pb^2O^8 = 3C^2O^4 + C^2O^2 + 2Pb^2O.$$

Le *sous-oxalate de plomb*, $C^4Pb^2O^8 + 4PbO$, s'obtient sous forme d'une poudre blanche lorsqu'on traite une solution de sous-acétate de plomb par l'oxalate neutre d'ammonium, ou qu'on fait bouillir le sel précédent avec le sous-acétate. Il se dépose sous forme de petites lames brillantes lorsqu'on mélange une dissolution bouillante d'oxamide avec de l'azotate ou de l'acétate de plomb, additionné d'un peu d'ammoniaque. En absorbant l'acide carbonique de l'air, il se transforme en carbonate et en oxalate neutre de plomb.

La *combinaison d'oxalate et de nitrate de plomb :*

$$C^4Pb^2O^8.2AzO^6Pb + 2H^2O^2,$$

prend naissance lorsqu'on ajoute une solution d'acétate de plomb dans une solution nitrique d'acide oxalique dilué, ou lorsqu'on verse de l'acide oxalique dilué dans un mélange d'acétate de plomb étendu et d'acide nitrique ; on arrive au même résultat en dissolvant l'oxalate plombique dans l'acide azotique faible, ou en faisant bouillir ce sel avec un soluté concentré de nitrate de plomb. Elle est en tables rhombes ou hexagones, d'un éclat nacré, que l'eau décompose lentement à froid, rapidement à l'ébullition (1).

Oxalates de mercure.

Le *sel de mercure*, $C^4Hg^4O^8 + 2$ Aq, est un précipité blanc, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique. L'acide oxalique et les oxalates alcalins précipitent d'ailleurs les sels mercureux.

Le *sel mercurique neutre*, $C^4Hg^2O^8 + 2$ Aq, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique.

Le *sel de tétramercurammonium*, $C^4(AzHg^4)^2O^8 + 2H^2O^2$, a été préparé par Millon en faisant digérer l'oxalate mercurique avec de l'ammoniaque caustique en excès ; on lave le produit insoluble tant que l'eau devient alcaline. On peut aussi faire réagir l'oxyde mercurique sur une solution concentrée d'oxalate d'ammonium ; la réaction, qui commence à froid, est rapide à l'ébullition, mais il vaut mieux opérer par digestion. Ce sel est sous forme d'une poudre blanche, amorphe, qui fait explosion à chaud.

En faisant bouillir l'oxalate acide de potassium avec le chloro-iodure de mer-

(1) Pelouze, *Ann. chim. et phys.* [3], IV, 104. — Johnson, *Phil. Magaz. and Journ. of Sc.*, XIII, 25. — Dujardin, *Journ. Institut*, 1838 (janvier).

cure, il se dégage de l'acide carbonique et on obtient un dépôt d'oxalate mercureux, tandis que la liqueur filtrée, exposée aux rayons solaires, dépose immédiatement du calomel (1).

Oxalates de platine.

On a décrit un sel platineux et plusieurs sels platiniques, ainsi que des sels doubles, qui ont été étudiés par Kane, Räwsky, Gros, Döbereiner, Lenssen et Souchay (2).

Le *sel platineux* se prépare en dissolvant à chaud le platinate de sodium dans l'acide oxalique; il se dégage de l'acide carbonique, tandis que la solution, d'abord verte, puis d'un bleu foncé, laisse déposer par le refroidissement de petites aiguilles d'un rouge cuivré, faisant explosion sous l'influence de la chaleur. L'eau mère jaunit par l'addition de l'eau et reprend sa coloration bleue par concentration (Döbereiner).

Suivant Bergmann, le précipité produit par la soude dans le chlorure platinique se dissout dans l'acide oxalique avec une coloration jaune et abandonne des cristaux de même couleur. Les sels platiniques doubles sont mieux connus.

Le *sel de Gros*, $C^4(Pt^2Cl^2)O^8 + 4AzH^3$, a été obtenu en traitant par l'acide oxalique ou par un oxalate alcalin une dissolution chaude de la combinaison du dinitrate ou du disulfate de platinammonium avec le chlorure de la même base. Il se fait un précipité grenu, insoluble dans l'eau, qui reproduit son générateur par un excès d'acide nitrique ou sulfurique, tandis qu'un excès 'acide chlorhydrique le transforme en chlorure de diplatinammonium.

L'*oxalate de Räwsky*, $C^4(Pt^2O^2)O^8.4AzH^3.HCl$, se dépose lorsqu'on ajoute de l'oxalate d'ammonium dans une solution chaude de la combinaison correspondante d'azotate et de chlorure de diplatinammonium. Il se fait un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau, qui présente sous le microscope la forme de prismes groupés : un certain nombre de prismes sont fixés rectangulairement par l'une de leurs extrémités, de distance en distance, sur toute la longueur d'un autre prisme, à la manière d'une échelle qui serait privée de l'un de ses montants.

La *combinaison de bioxalate et de nitrate*,

$$C^4(Pb^2O^2)O^8.AzO^6H + 4AzH^3.$$

se précipite en flocons blancs, volumineux, lorsqu'on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque dans une solution de sesquinitrate de diplatinammonium. Ce sel est insoluble dans l'eau ; chauffé fortement, il détone et prend feu, avec production d'eau et d'ammoniaque. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud, avec

(1) Millon, *Ann. chim. et phys.* [3], XVIII, 409. — Hirzel, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXIV, 262. — Kosmann, *Ann. chim. et phys.* [3], XXVII, 243.

(2) Gros, *Ann. ch. et phys.*, LXIX, 213. — Riwsky, *ibid.*, XXII [3]. — Lenssen et Souchay, *Ann. der Ch. und Pharm.*, CV, 256. — Kane, *Philos. Trans.*, 297 (1842). — Döbereiner, *Ann. Poggend.*, XXVIII, 182.

dégagement de vapeurs rutilantes; en ajoutant de l'eau à la liqueur, qui est d'un jaune foncé, il se dépose bientôt en sel jaune, cristallin.

Lenssen et Souchay ont décrit un sel double de sodium ayant pour formule :

$$C^4Pt^2O^8.C^4Na^2O^8 + 4H^2O^2.$$

Il cristallise en aiguilles rougeâtres.

Oxalates de palladium.

Les oxalates alcalins produisent dans l'azotate palladeux un précipité jaune clair.

L'*oxalate de palladium et d'ammonium*, $C^4Pd^2O^8.C^4(AzH^4)^2O^8$, cristallise, suivant Kane, avec deux ou huit molécules d'eau. Dans le premier cas, il constitue des prismes rhomboïdaux, d'un jaune bronzé, qu'on obtient en faisant dissoudre le carbonate de palladium dans le bioxalate d'ammonium; dans le second cas, il cristallise en aiguilles.

Oxalates de thallium.

Ils ont été étudiés par Crookes, Kuhlmann et Wilm (1).

L'*oxalate neutre de thallium*, $C^4Tl^2O^8$, s'obtient en faisant bouillir équivalents égaux de carbonate de thallium et d'acide oxalique, avec une quantité d'eau juste suffisante pour dissoudre le sel. Par le refroidissement, il cristallise en petits prismes nacrés, d'un blanc brillant, très réguliers lorsque l'évaporation est lente. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; 1 partie exige pour se dissoudre 11,07 parties d'eau à 100 degrés et 67,27 parties à 15 degrés (Crookes).

L'*oxalate acide de thallium*, $C^4TlHO^8 + H^2O^2$, se prépare comme le précédent, mais en employant deux équivalents d'acide pour un seul de carbonate. Il se dépose par le refroidissement en lamelles larges, à éclat nacré, devenant opaques et perdant leur eau de cristallisation au-dessus de 100 degrés. Ce sel, qui possède une réaction acide, n'exige, à l'ébullition, que son poids d'eau pour se dissoudre et seulement 18,73 parties d'eau à 15 degrés. Cette solubilité est remarquable, car c'est la propriété inverse qu'on observe pour d'autres métaux.

L'oxalate acide de thallium, à la manière du bioxalate de potassium, dissout les oxalates des différents métaux pour engendrer des sels doubles. C'est ainsi qu'on peut préparer, en aiguilles fines et aplaties, un *oxalate de cuivre et de thallium*, $C^4TlCuO^8 + H^2O^2$ (Willm).

L'*oxalate de peroxyde de thallium*, $3C^4O^8.Tl^2$, s'obtient en traitant le peroxyde de thallium, en suspension dans l'eau, par l'acide oxalique; on peut

(1) Crookes, *Bull. Soc. chim.*, I, 266, 278. — Kuhlmann fils, *ibid.*, 330. — Willm, *Soc. chim.*, IV, 165, 169.

aussi précipiter l'azotate thallique par l'acide oxalique. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, même à chaud. Il est difficile de l'obtenir exempte de protoxyde, à cause de l'action réductrice de l'acide organique ; aussi, une ébullition prolongée le transforme-t-il en oxalate de protoxyde, et la même réduction s'opère à sec, vers 100 degrés (Willm).

Oxalate d'argent.

L'oxalate d'argent, $C^4Ag^2O^8$, se forme lorsqu'on traite une solution d'acide oxalique par le nitrate d'argent. Il se fait un précipité à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique, détonant brusquement au-dessus de 140 degrés. Chauffé à 100 degrés dans un courant d'hydrogène, il se colore en jaune brun clair, et se convertit partiellement en sel argenteux ; chauffé avec une quantité équivalente d'iode, il se transforme en acide carbonique et en iodure d'argent (Birnbaum et Gaier).

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE OXALIQUE.

Alessi et Balbiano. — Action do l'hydrogène électrolytique sur l'acide oxalique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 613.

Alluard. — Solubilité dans l'eau de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, III, 55.

André et Berthelot. — Acide oxalique dans les végétaux. *Soc. chim.*, XLV, 115 ; XLVII, 24, 28.

Anschütz. — Action du chlorure de benzoyle sur l'acide oxalique. *Soc. chim.*, XXX, 541.

Balard. — Décomposition du bioxalate d'ammoniaque par la chaleur. *Ann. chim. et phys.* [3], IV, 93.

Basset et Laurent. — Fabrication de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, V, 314.

Bérard. — Oxalates et suroxalates alcalins. *Ann. chim. et phys.*, LXXIII, 263.

Bergmann. — *De acido sacchari*. Diss. inaug. (1776). *Opusc.*, I, 251 ; III, 364, 370.

Berthelot. — Synthèse de l'acide oxalique par l'acétylène. *Soc. chim.*, XII, 124 ; par l'acide acétique., *ibid.*, VIII, 392. — Action réductrice de l'acide iodhydrique, VII, 63 ; de l'oxyde mercurique, XXXIX, 105. — Action de l'acide oxalique sur la glycérine. *Ann. chim. et phys.* [3], XLI, 294. — Action de la chaleur, *ibid.*, XLVI, 481 ; de la mannite, XLVII, 334. — Transformation des cyanures en acide oxalique, LXI, 458. — Chaleur de combustion [4], VI, 412 ; XVIII, 124, 152. — Synthèse de l'acide oxalique et de ses homologues, XV, 343. — Solubilité en présence de l'éther et de l'eau, XXIV, 404.

Berzelius. — Décomposition de l'acide oxalique par le nitrate d'or. *Ann. chim. et phys.*, XVIII, 155.

Birbaum et Gaier. — Action de l'iode sur l'oxalate d'argent. *Soc. chim.*, XXXV, 682.

Birbaum et Koken. — Acide oxalique dans les jus sucrés. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 83 (1875).

Bizio. — Décomposition de l'acide oxalique en solution étendue. *Soc. chim.*, XIII, 429.

Bonnet et Marnas. — Sur l'acide oxalique. *Soc. chim.*, IV, 450 (1862).

Bourgoin. — Électrolyse de l'acide oxalique. *Ann. chim. et phys.* [4], XIV, 196. — Solubilité dans l'alcool et dans l'éther, *ibid.* [5], XIII, 400. — Nature de l'acide oxalique en dissolution dans l'eau. *Soc. chim.*, XIII, 199, 195.

Braconnot. — Présence de l'acide oxalique dans les végétaux. *Ann. chim. et phys.*, LXV, 2.9.

Bunge. — Électrolyse de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, XXVI, 450.

Cahours et Demarçay. — Action de l'acide oxalique sur les alcools monoatomiques. *Soc. chim.*, XXVII, 510 ; XXIX, 486.

CARLES. — Décomposition de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, XIV, 142.
CAZENEUVE. — Oxydation de l'acide oxalique par l'oxyde de cuivre ammoniacal. *Soc. chim.*, XXXII, 277.
CHURCH. — Métamorphoses de l'acide oxalique. *Ann. chim. et phys.* [4], I, 126.
CLAISEN et WALLACH. — Oxydation de l'aniline et de la diméthylaniline. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 1236 (1875).
CLAUS. — Réduction de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, X, 265.
COUNCLER et SCHRÖDER. — Action réductrice de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 407.
CROMYDIS. — Action du zinc sur l'acide oxalique. *Soc. chim.*, XXVI, 530.
DEVILLE (SAINTE-CLAIRE). — Emploi de l'acide oxalique dans l'analyse. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVIII, 14.
DÖBEREINER. — Sur l'acide oxalique. *Journ. für pratk. Chem. v. Schweigger*, XVI, 107; XXIII, 66.
DRESCHEL. — Réduction de l'acide carbonique en acide oxalique. *Soc. chim.*, X, 121.
DULONG. — Mémoires de l'Institut. *Ann.*, 1813, 1814, 1815.
EMMERLING. — Décomposition des nitrates par l'acide oxalique. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 781 (1872).
ERLENMEYER et GUTSCHOW. — Action de la chaleur sur le formiate de sodium. *Chem. Centralb.*, 420 (1868).
FRANZ. — Densités de l'acide oxalique et des oxalates. *Soc. chim.*, XVII, 523.
GAY-LUSSAC. — Décomposition de l'acide oxalique par la chaleur. *Ann. chim. et phys.*, XLVI, 218. — Analyse de l'acide oxalique, *ibid.*, LXXIV, 58.
GEUTHER. — Transformation des chlorures de carbone en acide oxalique. *Ann. chim. et phys.* [3], LVII, 484.
GORUP-BESANEZ. — Action de l'ozone sur l'acide oxalique. *Soc. chim.*, V, 422 (1863).
GUARESCHI. — Action de l'urée. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 1200 (1877).
GRAHAM. — Sur l'acide oxalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXIX, 2.
GUYARD. — Action de l'acide oxalique sur les chlorates, les bromates et les iodates. *Soc. chim.*, XXXI, 299.
HARDY. — Acide oxalique dérivé de l'acide urique. *Ann. chim. et phys.* [4], II, 374.
HENRY. — Chlorure éthyloxalique. *Soc. chim.*, XVI, 101.
— Solubilité et fusibilité dans la série oxalique. *Soc. chim.*, XLIII, 615.
HOFMANN. — Action de l'acide oxalique sur l'aniline. *Soc. chim.*, IX, 484.
KACHER et SPITZER. — Formation d'acide oxalique dans l'oxydation de l'oxycamphre. *Soc. chim.*, XXXIX, 496.
KANNONIKOFF. — Réfraction de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, XL, 184; XLI, 518, 549.
KEMP et TOLLENS. — Distillation de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, VII, 347; X, 83, 374.
KILIANI. — Oxydation de la lévulose par l'oxyde d'argent. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 2307 (1880).
LEMOINE. — Action de la lumière sur l'acide oxalique et le perchlorure de fer. *Soc. chim.*, XLI, 2; XLVI, 289, 690.
LESCŒUR. — Dissociation de l'acide oxalique hydraté. *Soc. chim.*, XLVIII, 112.
LIEBIG. — Acide oxalique dans le guano du Pérou. *Soc. chim.*, IV (1862).
LŒVIG. — Transformation de l'acide oxalique en acide désoxalique. *Ann. chim. et phys.*, LXIII, 464.
LOHSCHMIDT. — Cristallisation des oxalates. *Jahresb.*, 374 (1865).
LORIN. — Action de la glycérine. *Soc. chim.*, V, 7; XX, 241, 362, 434; XXXVII, 104.
— Acide oxalique et glycol. *Soc. chim.*, XXII, 104. — Action de la chaleur et de l'acide formique, *ibid.*, XXV, 518; de la dulcite, *ibid.*, XXVII, 548.
LOSSEN. — Transformation de l'acide acétique en acide formique. *Soc. chim.*, XI, 311, 419.
LOURENÇO. — Action de l'acide sur le glycol. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 297.
MERZ et WEITH. — Acide oxalique de synthèse. *Soc. chim.*, XXXVIII, 406.
MONIER. — Action de l'acide oxalique sur le silicate de soude. *Soc. chim.*, XXX, 230.
MULDER. — Transformation de l'acétone en acide oxalique. *Soc. chim.*, II, 211, 287.
MÜLLER (W.). — Action réductrice de l'acide sulfhydrique. *Soc. chim.*, VI, 446.
NICHOLS. — Solubilité des oxalates. *Soc. chim.*, XV, 206.
PÉAN DE SAINT-GILLES. — Oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium. *Ann. chim. et phys.* [3], LV, 387.
PÉTER. — Acide oxalique anhydre. *Soc. chim.*, XXXVIII, 406.
PETRIEFF et EGHIS. — Oxydation de l'acide dibromobutyrique par l'oxyde d'argent. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 265 (1875).
PISANI. — Recherches de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, IV, 25 (1862).

Provostaye (de la). — Cristallisation. *Ann. chim. et phys.* [3], IV, 453.
Roscoe et Smith. — Fabrication de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, IV, 309 (1862).
Rudorf. — Densité de l'acide oxalique. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 251 (1879).
Savary. — *Diss. de sal acetosellæ*, Argentor, 1773.
Scheele. — *Opusc. chim.*, II, 187. — *De terra rhubarbari* et *acido acetosellæ* (1784).
Schlesinger. — *Rép. de Buchner* [2], LXXIV, 24.
Schultze. — Action réductrice de l'hydrogène sur l'acide oxalique. *Soc. chim.*, 208 (1863); *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 366.
Schoras. — Réduction des sels mercuriques et du bleu de Prusse. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 12 (1870).
Seekamp. — Action des sels d'urane sur l'acide oxalique; action de la lumière. *Soc. chim.*, IV, 229 (1862).
Senarmont. — Cristallisation de l'acide oxalique. *Ann. chim. et phys.*, XLI, 337.
Smith (Lawrence). — Transformation des sulfates en oxalates. *Amer. Chem.*, III, 241.
Thomson. — *Philosoph. Trans.*, LXIII (1808); *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXII, 113.
Thorn. — Fabrication de l'acide oxalique avec de la sciure de bois. *Soc. chim.*, XXI, 92.
Tollens. — Oxydation du phénol. *Zeitschr.*, *Chem.*, 715 (1868).
Türner. — *Philosoph. Magaz. and Annals*, IX, 161; X, 348.
Tuthen. — Formation d'acide oxalique dans l'éther nitrique. *Ann. chim. et phys.*, III, 303 (1789).
Villiers. — Sur l'acide oxalique. *Soc. chim.*, XXXIII, 415.
Weddice. — Dérivés sulfurés de l'acide oxalique. *Soc. chim.*, XXII, 169.

II

ACIDE MALONIQUE.

Équiv... $C^6H^4O^8 = C^6H^4(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^3H^4O^4 = CH^2(CO^2H)^2$.

HISTORIQUE.

L'acide malonique a été découvert en 1850 par Dessaignes. Il a été préparé synthétiquement en 1864 par Müller et par Kolb en prenant pour point de départ l'acide monochloracétique, qu'on transforme en acide cyanacétique :

$$C^4H^3(C^2Az)O^4 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^4O^8.$$

Il existe dans la betterave : Lippmann a constaté sa présence dans les incrustations des appareils à évaporation des sucreries. Il dérive par oxydation du glycol propylénique, $C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$, comme l'acide oxalique dérive du glycol ordinaire. Il a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Berthelot, Bourgoin, Finkelstein, Müller, Petrieff, Shadwell.

FORMATION.

Il prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Dans l'oxydation du propylène, C^6H^6, par l'acide chromique pur (Berthelot) :

$$C^6H^6 + 5O^2 = H^2O^2 + C^6H^4O^8,$$

ou encore avec l'allylène et le même réactif :

$$C^6H^4 + O^8 = C^6H^4O;$$

2° En oxydant l'acide malique par le bichromate de potassium (Dessaignes) :

$$C^8H^6O^{10} + 2O^2 = H^2O^2 + C^2O^4 + C^6H^4O^8;$$

3° En chauffant l'acide cyanacétique ou son éther, soit avec la potasse (H. Müller), soit avec l'acide chlorhydrique (Bourgoin) :

$$C^4H^3(C^2Az)O^4 + 2KHO^2 = AzH^3 + C^4H^2K^2O^8;$$

4° Dans l'oxydation de l'acide sarcolactique de la chair musculaire au moyen du permanganate de potassium (Dossios):

$$C^8H^4(H^2O^2)(O^4) + 2O^2 = H^2O^2 + C^6H^4O^8;$$

5° En décomposant par la potasse l'acide barbiturique ou diamide malonylcarbonique (Baeyer) :

$$C^8H^4Az^2O^6 + 3H^2O^2 = 2AzH^3 + C^2O^4 + C^6H^4O^8;$$

6° En attaquant au bain-marie, par l'acide nitrique fumant, l'éthylméthylacétone hexabromée (Demole) :

$$C^8H^2Br^6O^2 + O^2 + 3H^2O^2 = 6HBr + C^2O^4 + C^6H^4O^8;$$

7° En faisant réagir, vers 125 degrés, l'oxyde d'argent sur l'éther de l'acide β-dichloracrylique (Hunäus, Wallach), réaction qui fournit de l'éther éthylmalonique (1) :

$$C^4H^4(C^6H^2Cl^2O^4) + 2AgHO^2 = 2AgCl + C^4H^4(C^6H^4O^8);$$

8° Lorsqu'on attaque à l'ébullition l'acide mucobromique par l'eau de baryte (Jackson et Hill) :

$$C^8H^2Br^2O^6 + 3H^2O^2 = 2HBr + C^2H^2O^4 + C^6H^4O^8.$$

Décomposé par la potasse, l'acide férulique, $C^{20}H^{10}O^8$, donne de l'acide protocatéchique, accompagné d'acide acétique, et ce dernier peut être considéré comme un produit de décomposition de l'acide malonique (Hlasiwetz et Grabowski) :

$$C^{20}H^{10}O^8 + 4O^2 = C^{14}H^6O^8 + C^6H^4O^8.$$

L'eugénol se comporte de la même manière :

$$C^{20}H^{12}O^4 + 7O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^8 + C^4H^4O^4 + C^2O^4.$$

PRÉPARATION.

Le procédé suivant donne un rendement presque théorique (Bourgoin) :

On dissout 100 grammes d'acide monochloracétique dans le double de son poids d'eau et on sature la solution avec du bicarbonate de potassium, environ 110 grammes; on ajoute alors 75 grammes de cyanure de potassium pur, simplement pulvérisé. En chauffant avec précaution la dissolution au bain-marie, il se produit une ébullition brusque, accompagnée d'un vif dégagement de chaleur. Le liquide doit rester incolore. On ajoute à ce liquide le double de son

(1) Wallach et Hunäus, *Ann. Chem. und Pharm.*; CXCIII, p. 25.

volume d'acide chlorhydrique concentré, on sépare le chlorure de potassium formé, et on sursature par un courant de gaz chlorhydrique, opération qui se fait avec une grande élévation de température. Il se produit encore du chlorure de potassium, mais ce sel est accompagné de chlorure d'ammonium, qui cristallise en partie par le refroidissement :

$$C^4H^2K(C^2Az)O^4 + 2HCl + 2H^2O^2 = KCl + AzH^4Cl + C^6H^4O^8.$$

On sépare les sels sur un tampon d'amiante, on déplace l'eau mère qui les imprègne avec un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute l'eau de lavage à la solution acide, qu'on évapore d'abord à l'ébullition, puis au bain-marie. Le résidu, presque sec, est facilement épuisé par l'éther, véhicule qui abandonne l'acide pur à la distillation ou à l'évaporation spontanée. On obtient dans cette opération environ 70 grammes d'acide malonique.

Après une légère concentration, l'eau mère fournit encore une vingtaine de grammes d'acide cristallisé, sensiblement pur, second dépôt qu'on purifie par cristallisation dans l'éther, sans perte appréciable.

En suivant la marche qui vient d'être indiquée, les réactions secondaires sont si restreintes, que les eaux mères, peu abondantes du reste, cristallisent jusqu'à a dernière goutte, à tel point qu'en opérant sur des matières absolument pures, on obtiendrait le rendement théorique. Il ne se forme, dans les conditions précitées, qu'une très petite quantité d'acide acétique, conformément à l'équation suivante :

$$C^6H^4O^8 = C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

En résumé, le procédé qui vient d'être décrit est simple, expéditif : il donne des liquides incolores, qui fournissent du premier coup un acide bien cristallisé.

PROPRIÉTÉS.

L'acide malonique cristallise en prismes tricliniques (Haushofer) (1) ; il fond à 132 degrés (Heintzel) et se décompose à une température plus élevée en acides acétique et carbonique. Il est extrêmement soluble dans l'eau ; 100 parties d'eau à 11 degrés dissolvent 139,37 d'acide malonique (Bourgoin) ; il est également très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Soumis à l'électrolyse, en solution très concentrée, il donne de l'hydrogène pur au pôle négatif, et fournit au pôle positif de l'oxygène, mêlé à une petite quantité d'acide carbonique :

1° Action fondamentale du courant :

$$C^6H^4O^8 = \underbrace{H^2}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{(C^6H^2O^6 + O^2)}_{\text{Pôle P.}}.$$

Au pôle positif :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) + H^2O^2 = C^6H^4O^8 + O^2.$$

(1) Haushofer, *Jahresberich der Chemie*, 781 (1880).

2° Réaction secondaire :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) + 2O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2.$$

L'acide se reproduit et se concentre régulièrement au pôle positif, sauf une petite quantité d'acide anhydre qui est détruite par l'oxygène naissant. En résumé, l'acide malonique libre est très stable vis-à-vis du courant électrique : il se comporte à la manière des acides minéraux énergiques, l'acide sulfurique par exemple, la seule différence consistant dans la destruction d'une faible quantité d'acide sous l'influence du courant : double caractère qui l'éloigne de son homologue inférieur, l'acide oxalique (Bourgoin).

Théoriquement les malonates alcalins devraient fournir au pôle positif, par une oxydation normale, le méthylène C^2H^2 :

1° Réaction fondamentale du courant :

$$C^6H^2Na^2O^8 = \underbrace{Na^2}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{(C^6H^2O^6 + O^2)}_{\text{Pôle P.}}.$$

2° Au pôle positif :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) = 2C^2O^4 + C^2H^2$$

Mais, dans aucun cas, même en solution alcaline et concentrée, on n'obtient trace de carbure d'hydrogène au pôle positif, ce qui différencie l'acide malonique de son homologue supérieur, l'acide succinique, lequel donne de l'éthylène dans ces conditions (Bourgoin).

Traité par l'acide azotique, d'une densité de 1,52, l'acide malonique dégage de l'acide carbonique, dès la température ordinaire (Franchimont) (1).

Chauffé en vases clos avec de l'eau et du brome, à une température de 140 degrés, il donne des acides bromés, notamment de l'acide tribromacétique ; mais, comme ces acides sont peu stables dans les conditions de l'expérience, il se produit finalement du bromoforme, conformément à l'équation suivante :

$$C^6H^4O^8 + 3Br^2 = 2C^2O^4 + 3HBr + C^2HBr^3,$$

réaction comparable à celle qui donne de l'hydrure d'éthylène tétrabromé au moyen de l'acide succinique, le bromoforme provenant de la décomposition de l'acide tribromacétique (Bourgoin) :

$$C^4HBr^3O^4 = C^2O^4 + C^2HBr^3.$$

Lorsqu'on ajoute peu à peu à de l'acide malonique pulvérisé, refroidi à la glace, du perchlorure de phosphore pulvérulent, il s'établit une vive réaction, accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique, et la masse se liquéfie. En ajoutant un excès de perchlorure et en distillant dans le vide, le tout passe

(1) Franchimont, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, III, 422.

avant 70 degrés : le mélange renferme à la fois du chlorure de malonyle et de l'oxychlorure de phosphore (Béhal et Auger).

Une des propriétés les plus remarquables de l'acide malonique est la facilité avec laquelle il engendre des produits de condensation avec beaucoup d'autres corps, notamment avec les aldéhydes, de l'eau étant éliminée, combinaisons qui se produisent aussi bien lorsqu'il est à l'état d'éther qu'à l'état de liberté. Avec l'aldéhyde benzoïque, par exemple, on obtient directement l'éther de l'*acide benzylmalonique*, $C^{14}H^{4}[(C^{4}H^{4})^{2}C^{6}H^{4}O^{8}]$, lorsqu'on chauffe une solution acétique d'essence d'amandes amères et d'éther malonique :

$$(C^{4}H^{4})^{2}C^{6}H^{4}O^{8} + C^{14}H^{6}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{4}[(C^{4}H^{4})^{2}C^{6}H^{4}O^{8}].$$

On peut encore simplement chauffer au bain-marie, pendant huit à dix heures, en solution acétique, un mélange de benzaldéhyde et d'acide malonique (Claisen et Crismer).

Semblablement, lorsqu'on fait bouillir, pendant une journée, un mélange équimoléculaire de *furfurol* ou *aldéhyde pyromucique*, $C^{10}H^{4}O^{4}$, et de malonate d'éthyle, avec une fois et demie la quantité d'anhydride acétique théoriquement nécessaire, il y a condensation, formation d'éther furfuromalonique (Marckwald) :

$$C^{10}H^{4}O^{4} + 2\,C^{4}H^{4}(C^{6}H^{4}O^{8}) = H^{2}O^{2} + 2\,C^{4}H^{4}(C^{16}H^{6}O^{10}).$$

Saponifié par la potasse, cet éther fournit l'*acide furfuromalonique*, $C^{16}H^{6}O^{10}$, corps fusible à 187 degrés, qui cristallise en prismes très solubles dans l'eau, l'éther, l'alcool chaud et l'acide acétique glacial, et que la chaleur dédouble en acides carbonique et furfuracrylique :

$$C^{16}H^{6}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{6}.$$

Traité en solution aqueuse par l'amalgame de sodium, il fixe deux équivalents d'hydrogène et se change en *acide furfurylmalonique :*

$$C^{16}H^{6}O^{15} + H^{2} = C^{16}H^{8}O^{10}.$$

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés l'acide malonique avec deux molécules de paraldéhyde et de l'acide acétique cristallisable, il se forme surtout de l'acide crotonique :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + C^{6}H^{4}O^{8} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{8}H^{6}O^{4}.$$

En présence de l'anhydride acétique, il se produit de l'*anhydride éthylidène-diacétique*, $C^{12}H^{8}O^{6}$, accompagné seulement de traces d'acide crotonique (Komnenos).

En remplaçant l'aldéhyde ordinaire par l'aldéhyde propylique, on obtient les *acides propylidène-acétique* et *propylidène-diacétique* ou *β-éthylglutarique*.

Chauffés avec de l'anhydride acétique, le chloral et l'éther malonique engendrent l'*éther trichloréthylidène-malonique* (K.).

Lorsqu'on fait bouillir le malonate d'argent avec une quantité équimoléculaire

d'acide dichloracétique, en solution aqueuse, il y a formation de chlorure d'argent, dégagement d'acide carbonique et production d'*acide fumarique :*

$$C^6H^2Ag^2O^8 + C^4H^2Cl^2O^4 = 2\,AgCl + C^2O^4 + C^8H^4O^8.$$

En chauffant à 100 degrés, pendant six heures, parties égales d'aldéhyde cinnamique et d'acide malonique, avec un peu d'acide acétique cristallisable, Stuart a obtenu des aiguilles jaunes, fondant à 208 degrés, avec dégagement d'acide carbonique, ayant la composition d'un *acide phénylbutine-dicarboxylique ;* en chauffant ce produit jusqu'à 210 degrés, jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux, et en faisant cristalliser le résidu dans la benzine, il reste de l'*acide cinnaménylacrylique*, fusible à 165 degrés ; avec l'aldéhyde salicylique, on obtient un acide monobasique, fondant à 187 degrés, sans effervescence, l'acide coumarine-carboxylique. Ce corps, chauffé vers 290 degrés, laisse passer à la distillation une substance fusible à 67 degrés, dont la combinaison sodique donne avec les sels métalliques les réactions caractéristiques de la coumarine (Stuart).

En chauffant pendant une heure, vers 100 degrés, un mélange équimoléculaire d'aniline et d'acide malonique, il se produit une masse épaisse, qu'on traite à chaud par le carbonate sodique ; la solution, filtrée après refroidissement, est-elle acidulée avec de l'acide chlorhydrique, il se dépose par concentration des cristaux d'acide *anilide-malonique*, $C^6H^2O^6(C^{12}H^7Az)$, acide azoté qui a été décrit par Freund (1). En attaquant cet acide, en dissolution benzinique, par le perchlorure de phosphore, on recueille à la distillation, avec le carbonate sodique, de la trichloroquinoléine, $C^{18}H^4Cl^3Az$ (Rügheimer).

L'acide malonique se dissout à froid dans l'anhydride acétique. A chaud, la solution dégage de l'acide carbonique, devient jaune, puis jaune orangé et présente une fluorescence verte, qui rappelle celle de la fluorescine. D'après Kleemann, cette réaction permet de reconnaître des traces d'acide malonique. Lavé à l'alcool, le produit de la réaction, obtenue en présence de l'acétate de sodium, constitue une masse orangée, qu'on purifie par dissolution dans l'acide acétique et précipitation par l'alcool. C'est une combinaison sodique, très soluble dans l'eau, les alcalis et l'acide sulfurique ; avec l'acide acétique, qui la dissout moins bien, la solution est fluorescente.

MALONATES.

Les malonates alcalins sont très solubles dans l'eau ; les autres sels sont peu solubles.

D'après Gal et Werner, les chaleurs de neutralisation de l'acide malonique par la soude sont les suivantes :

1°	$C^6H^4O^8$(8 lit) + NaO dégage.....	+ 13Cal,342	(vers 9 degrés).
2°	— + NaO —	+ 13Cal,778	—
	Chaleur totale...............	+ 27Cal,120	

(1) Freund, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XVII, 736.

L'acide libre en se dissolvant dans l'eau (5 grammes pour 400 centimètres cubes d'eau) absorbe $4^{Cal},573$ (vers 10 degrés).

D'une manière générale, les chaleurs de neutralisation des acides bibasiques homologues, oxalique, malonique, succinique, tartronique, vont en diminuant à mesure que le poids moléculaire augmente, conformément au tableau suivant :

Acide oxalique	$+ 28^{Cal},100$	(Berthelot).
— malonique	$+ 27^{Cal},120$	(G. et W.).
— succinique	$+ 26^{Cal},400$	(Schroutschoff).
— tartronique	$+ 25^{Cal},167$	(O. et W.).

Les malonates ont été étudiés par Finkelstein, Haushofer, Mulder, Miller, Shadwell. On les obtient en saturant l'acide malonique par l'oxyde ou le carbonate métallique correspondant ; on peut aussi décomposer l'acide malonique, neutralisé par l'ammoniaque, au moyen des sels métalliques neutres.

Malonates de potassium.

Le *malonate acide de potassium*, $C^6H^3KO^8 + Aq$, cristallise en grands prismes incolores, monocliniques (H.).

Le *malonate neutre*, $C^4H^2K^2O^8 + H^2O^2$, se dépose par refroidissement de sa solution aqueuse en beaux prismes clinorhombiques, transparents, perdant leur eau de cristallisation vers 175 degrés ; le sel anhydre fond à une température plus élevée et ne se décompose que sous l'action d'une forte chaleur. Exposé à l'air humide, le sel hydraté tombe en déliquescence (Miller). Suivant Haushofer, il cristallise en prismes monocliniques avec une molécule d'eau.

Malonates de sodium.

Le *sel acide*, $C^6H^3NaO^8 + Aq$, se présente sous forme de cristaux transparents (F.).

D'après Schadwell, il cristallise en prismes avec une molécule d'eau (1).

Le *sel neutre*, $C^6H^2Na^2O^8 + H^2O^2$, se prépare en saturant le précédent avec le carbonate sodique et en évaporant le soluté en présence de la chaux, après addition d'alcool. Il ne tombe en déliquescence qu'après plusieurs semaines d'exposition à l'air ; il perd son eau de cristallisation à 130 degrés. Desséché, il n'est que lentement attaqué par le chlorure d'acétyle, sans fournir d'anhydride malonique (Mulder).

Le *malonate acide d'ammonium* est cristallisé et déliquescent (T.).

Malonate de baryum.

Le malonate de baryum, $C^6H^2Ba^2O^8 + 2 H^2O^2$, est un précipité blanc, floconneux, que l'eau bouillante dissout, puis abandonne par le refroidissement en

(1) Schadwell, *Jahresb. der Chemie*, 699 (188').

aiguilles soyeuses, incolores. Suivant Pinner et Bischoff, il perd une molécule d'eau à 100 degrés et retient encore l'autre à 150 degrés (1).

Malonate de calcium.

Ce sel qui a pour formule, suivant Haushofer, $C^6H^2Ca^2O^8 + 2H^2O^2$, est à peine soluble dans l'eau, même à chaud ; il cristallise en aiguilles soyeuses, qui sont des prismes monocliniques.

Malonates de magnésium.

D'après Finkelstein, suivant la température et la concentration des liqueurs, on peut obtenir les trois sels suivants :

1° $C^6H^2Mg^2O^8 + Aq.$
2° $C^6H^2Mg^2O^8 + H^2O^2.$
3° $C^6H^2Mg^2O^8 + 2H^2O^2.$

Malonates métalliques.

Le *malonate de manganèse*, $C^6H^2Mn^2O^8 + 2H^2O^2$, est sous forme de petits prismes à quatre faces, d'un rouge pâle, peu solubles dans l'eau (F.).

Le *malonate de cobalt*, $C^6H^2Co^2O^8 + 2H^2O^2$, est une poudre cristalline, brun rouge, peu soluble.

Le *malonate de nickel*, $C^6H^2Ni^2O^8 + 2H^2O^2$, est sous forme d'une poudre bleu verdâtre, composée de petits cubes microscopiques, peu solubles dans l'eau.

Le *malonate de zinc*, $C^6H^2Zn^2O^8 + 5Aq$, se dépose en petits cristaux incolores (F.).

Le *malonate de cadmium*, $C^6H^2Cd^2O^8 + 4H^2O^2$, cristallise dans le système monoclinique. On peut aussi l'obtenir dans le système triclinique avec douze molécules d'eau (H.).

Le *malonate de cuivre*, $C^6H^2Cu^2O^8 + 3H^2O^2$, cristallise en petits prismes bleus (H.). Il existe également un sous-sel ayant pour formule :

$$C^6H^2Cu^2O^8 + 2CuO.$$

Le *malonate de plomb*, $C^6H^2Pb^2O^8$, est un précipité cristallin, blanc, composé de cristaux microscopiques.

Le *malonate d'argent*, $C^6H^2Ag^2O^8$, est sous forme d'un sel anhydre, cristallin. Chauffé au-dessus de 100 degrés, il détone, en laissant un résidu d'argent métallique (F.).

(1) Pinner et Bischoff, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXIX, 84.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

Acide chloromalonique.

Équiv... $C^6H^3ClO^8$.
Atom... $C^3H^3ClO^4 = CHCl(CO^2H)^2$.

Lorsqu'on ajoute 19 parties d'éther chloromalonique dans 200 parties d'alcool absolu contenant en dissolution 25 parties de potasse caustique, il se produit une bouillie épaisse, qu'on lave à l'alcool et qu'on sèche dans un dessiccateur. On obtient ainsi 22 parties de chloromalonate de potassium, qu'on purifie par dissolution dans l'eau, neutralisation de la solution par l'acide acétique et purification par l'alcool. Le sel est décomposé par l'acide chlorhydrique, et l'acide chloré, mis en liberté, est enlevé par l'éther.

L'acide monochloromalonique cristallise en beaux prismes déliquescents, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 133 degrés; chauffé à 180 degrés, il perd de l'acide carbonique et se transforme en acide monochloracétique, fusible à 61 degrés :

$$C^6H^3ClO^8 = C^2O^4 + C^4H^3ClO^4.$$

Le chloromalonate d'ammonium, dissous dans l'eau, donne avec l'azotate d'argent et l'acétate de plomb des précipités cristallins, solubles, le premier dans l'acide azotique, le second dans un excès de sel plombique.

L'éther malonique, qui sert de point de départ à la préparation de l'acide chloré, se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans de l'alcool absolu tenant en suspension du malonate de calcium; on distille, de manière à recueillir ce qui passe à 195-198 degrés. Ce produit, qui constitue l'éther diéthylique pur, est ensuite soumis à l'action d'un courant de chlore; celui-ci se substitue à un équivalent d'hydrogène pour fournir le composé $2C^4H^4(C^6H^3ClO^4)$, corps liquide bouillant à 221 degrés, que l'ammoniaque alcoolique transforme à froid en *chloromalonylamide* (Conrad et Gutzeit).

DÉRIVÉS BROMÉS.

Acide monobromomalonique.

Équiv... $C^6H^3BrO^8$.
Atom... $C^3H^3BrO^4 = CHBr(CO^2H)^2$.

En présence de l'eau, le brome réagit vivement sur l'acide malonique; il y a dégagement d'acide carbonique et formation d'acide dibromacétique, provenant de la décomposition du dérivé dibromé formé en premier lieu :

$$C^6H^2Br^2O^8 = C^2O^4 + C^4H^2Br^2O^4.$$

En l'absence de l'eau, il paraît se former un acide monobromé, car l'ébullition avec l'eau de baryte transforme ce corps en *acide oxymalonique* :

$$C^6H^3BrO^8 + H^2O^2 = HBr + C^6H^4O^{10},$$

dont le sel barytique a été analysé (Pinner).

Petriew traite l'acide dibromomalonique, dissous dans l'eau, par l'amalgame de sodium; mais il est difficile de régler la réaction et une partie de l'acide malonique est régénérée.

L'acide monobromomalonique est en aiguilles déliquescentes, solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'oxyde d'argent le dédouble en bromure d'argent et en acide tartronique :

$$C^6H^3BrO^8 + AgHO^2 = AgBr + C^6H^4O^{10}.$$

Le *sel de baryum* cristallise en tablettes quadrangulaires, que l'eau décompose à l'ébullition (P.).

Le *monobromomalonate acide d'argent*, $C^6H^2BrAgO^8$, cristallise en longues aiguilles.

Le *sel neutre*, $C^6HBrAg^2O^8$, est une poudre cristalline.

Acide dibromomalonique.

Équiv... $C^6H^2Br^2O^8$.
Atom... $C^3H^2Br^2O^4 = CBr^2(CO^2H)^2$.

Lorsqu'on fait réagir avec précaution le brome sur une solution étendue d'acide malonique, il se sépare une huile neutre, dense, et la solution fournit à l'évaporation des aiguilles incolores d'acide dibromomalonique. Il est préférable de faire réagir l'acide solide sur une solution chloroformique de brome; la réaction s'établit lentement à froid, et il se dégage de l'acide bromhydrique; lorsque la solution est décolorée, on recueille les cristaux, on les lave avec du chloroforme, on les dessèche sous la cloche sulfurique et on les purifie par cristallisation dans l'éther.

L'acide dibromomalonique cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu solubles sous le chloroforme et le sulfure de carbone. Il fond à 126-127 degrés et s'altère à une température plus élevée. Bouilli avec de la baryte, il se décompose en acide bromhydrique et en acide mésoxalique, $C^6H^4O^{12}$:

$$C^6H^2Br^2O^8 + 2H^2O^2 = 2HBr + C^6H^4O^{12}.$$

Les dibromomalonates sont cristallisables; l'eau bouillante les décompose en donnant les bromures correspondants.

Le *sel d'ammonium* se dépose d'une solution concentrée en aiguilles transparentes.

Le *sel d'argent* est en lamelles incolores, détonant par la chaleur.

Le *sel de baryum* cristallise en aiguilles solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il devient acide ; en neutralisant par l'eau de baryte, à mesure que l'acidité se développe, on obtient finalement un précipité cristallin, exempt de brome, constituant le dioxymalonate de baryum, $C^6H^2Ba^2O^{12}$.

Acide nitrosomalonique.

Équiv... $C^6H^3AzO^{10} = C^6H^3(AzO^2)O^8$.
Atom... $C^3H^3AzO^5 = Az(OH).C(CO^2H)^2$.

Il a été préparé par Baeyer en chauffant au bain-marie, pendant quatre heures, l'acide violurique (acide nitrosobarbiturique), avec une lessive de potasse d'une densité de 1,2 :

$$C^8H^3(AzO^2)O^6 + 3H^2O^2 = C^2O^4 + 2AzH^3 + C^6H^3(AzO^2)O^8.$$

Après refroidissement, le liquide est acidifié avec de l'acide acétique, puis additionné d'abord d'un peu d'alcool qui précipite des flocons bruns, ensuite d'un excès d'alcool dans lequel le sel potassique est insoluble.

Conrad et Bischoff ont obtenu le même corps en faisant réagir l'acide azoteux sur le malonate d'éthyle sodé, ce qui fournit du nitrosomalonate d'éthyle :

$$2C^4H^4[C^6H^3(AzO^2)O^8],$$

qu'on transforme par saponification avec la potasse en nitrosomalonate de potassium.

V. Meyer et A. Müller additionnent une solution de mésoxalate de sodium d'hydroxylamine en solution aqueuse. Après quelques jours, le nitrate d'argent précipite du nitrosomalonate d'argent, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique étendu :

$$C^6H^4O^{12} + AzH^3O^2 = 2H^2O^2 + C^6H^3(AzO^2)O^8.$$

D'après cela, l'acide nitrosomalonique, comme l'acide violurique, appartient à la classe des corps isonitrosés (Ceresole).

Il cristallise en aiguilles prismatiques très solubles dans l'eau, fondant à 126 degrés, en dégageant des gaz. Bouilli avec de l'eau, il se décompose avec formation d'acide cyanhydrique, acide carbonique et eau :

$$C^6H^3(AzO^2)O^8 = C^2AzH + 2C^2O^4 + H^2O^2.$$

Avec l'acide chlorhydrique concentré, il dégage de l'hydroxylamine. L'amalgame de sodium le convertit en acide amidomalonique. Il donne avec les bases des sels cristallisables ; ses solutions alcalines rougissent par les persels de fer.

Le *nitrosomalonate de potassium*, $C^6HK^2(AzO^2)O^8 + Aq$, est en prismes brillants, très solubles dans l'eau ; le soluté aqueux est précipité par l'alcool sous

forme de gouttelettes huileuses, qui se changent en lamelles cristallines par le repos (Baeyer).

Le *sel de plomb*, $C^6HPb^2(AzO^2)O^8 + H^2O^2$, est une poudre cristalline.

Le *sel d'argent*, $C^6HAg^2(AzO^2)O^8 + Aq$, s'obtient par double décomposition sous forme d'une poudre amorphe, qui devient peu à peu cristalline et qui ne perd pas son eau de cristallisation à 110 degrés.

ACIDE CARBACÉTOXYLIQUE.

Équiv... $C^6H^4O^8$.
Atom... $C^3H^4O^4 = CH^2(OH)CO.CO^2H$ (?).

Suivant Wichelhaus, cet acide prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide β-chloropropionique avec un grand excès d'oxyde d'argent :

$$C^6H^5ClO^4 + 6AgO = 2Ag^2 + AgCl + H^2O^2 + C^6H^3AgO^4.$$

Séparé par l'hydrogène sulfuré du sel d'argent et enlevé par l'éther à la solution aqueuse, il reste après l'évaporation sous forme d'un sirop épais, très soluble dans l'eau, possédant l'odeur des acides gras inférieurs. Ses sels cristallisent facilement; mais il est monobasique, tandis que l'acide malonique est bibasique.

Les *sels de baryum* et *de plomb* se déposent sous forme de croûtes mamelonnées.

Le *sel de zinc* cristallise en lamelles brillantes.

Le *sel d'argent*, $C^6H^3AgO^8$, cristallise en aiguilles brillantes, groupées en aigrettes.

D'après Klimenko, lorsqu'on fait réagit le perchlorure de phosphore sur l'acide pyruvique, $C^6H^4O^6$, et qu'on traite par l'alcool le produit de la réaction, on obtient l'éther d'un acide dichloropropionique, qu'un lait de chaux bouillant transforme en acide carbacétoxylique de Wichelhaus.

Suivant Beckurts et Otto, l'oxyde d'argent transforme l'acide α-dichloropropionique en acide monochloracrylique, puis en acide pyruvique. L'action de l'oxyde d'argent sur l'éther correspondant ne donne lieu qu'à un dégagement d'acide carbonique et on n'obtient, comme produit final, que de l'acétate d'argent. Dans aucun cas, ils n'ont pu observer la formation d'acide carbacétoxylique. Ils n'ont pas été plus heureux avec la baryte, cette base donnant seulement naissance à de l'acide pyruvique.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE MALONIQUE.

Baeyer. — Recherches sur le groupe urique : transformation de l'acide barbiturique en acide malonique. *Ann. chim. et phys.* [4], IV, 482.

Béhal et Auger. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide malonique. *Soc. chim.*, L, 631.

Berthelot. — Nouvelle méthode synthétique pour obtenir l'acide oxalique et ses homologues. *Soc. chim.*, VII, 127.

Beckurts et Otto. — Recherches sur l'acide α-dichloropropionique. *Soc. chim.*, XXX, 262.

Bischoff et Conrad. — Acide nitrosomalonique. *Soc. chim.*, XXXV, 240.

Birbaum et Gaier. — Action de l'iode sur les sels d'argent des acides bibasiques. *Soc. chim.*, XXXV, 682.

Bourgoin. — Action ultime du brome sur l'acide malonique : bromoforme. *Soc. chim.*, XXXIV, 215.

— Préparation de l'acide malonique. *Soc. chim.*, XXXIII, 417. — Électrolyse de l'acide malonique, *ibid.*, 572.

Caton. — Synthèse de l'acide malonique au moyen de l'acide acétique et de l'acide carbonique en présence du sodium. *Soc. chim.*, II, 375.

Ceresole. — Acides nitrosomalonique et violurique. *Soc. chim.*, XLI, 61.

Claisen et Crismer. — Action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide malonique. *Soc. chim.*, XL, 483.

Conrad. — Dérivés mono et bisubstitués de l'acide malonique. *Soc. chim.*, XXXIII, 70. — Préparation de cet acide, *ibid.*, 71.

Conrad et Gutzeit. — Sur l'acide chloromalonique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 193.

Demole. — Oxydation de l'éthylméthylacétone hexabromé. *Soc. chim.*, XXX, 486.

Dessaignes. — Découverte de l'acide malonique. *Répert. ch. pure*, I, 36 (1858-1859).

Finkelstein. — Sur les sels de l'acide malonique. *Soc. chim.*, IV, 372.

Freund. — Contribution à l'étude des acides malonique et tartronique. *Soc. chim* , XLIII, 569. — Action du brome, *ibid.*, 570.

Gal et Werner. — Chaleurs de neutralisation. *Soc. chim.*, XLVI, 803.

Grimaux et Tcherniak. — Préparation de l'acide malonique. *Soc. chim.*, XXXI, 338.

Jackson et Hill. — Transformation de l'acide mucobromique en acide malonique. *Soc. chim.*, XXX, 357.

Heintzel. — Sur l'acide malonique dérivé de l'acide barbiturique et sur son identité avec celui de Dessaignes. *Soc. chim.*, VII, 189.

Hlasewetz et Grabowsky. — Transformation par oxydation de l'acide férulique en acide malonique. *Soc. chim.*, VII, 178.

Kleemann. — Sur une curieuse réaction de l'acide malonique. *Soc. chim.*, XLVII, 581.

Klimenko. — Action de la baryte sur l'éther propionique dichloré. *Soc. chim.*, XIV, 253; XVIII, 129.

Knop. — Forme cristalline de l'acide malonique. *Soc. chim.*, IV, 374.

Kolbe. — Conversion des monocarbonacides en dicarbonacides correspondants plus carburés. *Soc. chim.*, II, 379.

Komnenos. — Paraldéhyde et acide malonique. *Soc. chim.*, XL, 470. — Action de l'acide dichloracétique : acide fumarique, *ibid.*, 472.

Lippmann. — Présence de l'acide malonique dans les incrustations des appareils à évaporation des sucreries. *Soc. chim.*, XXXVI, 372.

Marckwald. — Action du furfural sur l'acide malonique. *Soc. chim.* [3], I, 127.

Meyer et Müller. — Acide nitrosomalonique. *Soc. chim.*, XL, 214.

Michael. — Transformation de l'acide malonique en acide cinnamique. *Soc. chim.*, XLI, 656.

Miller. — Acide malonique et malonate de potassium. *Soc. chim.*, XXXIV, 101.

Mulder. — Essai de préparation de l'anhydride malonique. *Soc. chim.*, XXV, 560. — Malonate de sodium, *ibid.*, XXIX, 532.

Müller (Ad.). — Acide nitrosomaloniquue. *Soc. chim.*, XL, 443.

Muller (Hugo). — Sur une nouvelle manière de former les acides malonique et succinique au moyen des acides chlorolactique et chloropropionique. *Soc. chim.*, I, 167.

Naquet. — Sur les synthèses organiques de M. Caton. *Soc. chim.*, IV, 90.

Perkin. — Transformation de l'acide malonique en acide maléique par le chlorure d'acétyle. *Soc. chim.*, XXXVII, 316.

Petrieff. — Acide dibromomalonique et dioxymalonique. *Soc. chim.*, XXII, 293.

Pinner. — Action du brome sur l'acide malonique. *Soc. chim.*, XXV, 116.

Rugheimer. — Acide anilide-malonique. *Soc. chim.*, XLIV, 554.

Osterland. — Sur l'acide malonique : malonate de méthyle et malonamide. *Soc. chim.*, XXIII, 463.

Stuart. — Action des aldéhydes cinnamique et salicylique sur l'acide malonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 177.

Wichelhaus. — Acide carboacétoxylique, isomère de l'acide malonique. *Soc. chim.*, IX, 139.

III

ACIDES $C^8H^6O^8$.

I. — Acide succinique.

Équiv... $C^8H^6O^8 = C^8H^6(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^4H^6O^4 = CO^2H.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide éthylene-dicarbonique, Acide dicarbéthylénique.*

HISTORIQUE.

Comme son nom l'indique, l'acide succinique a été rencontré pour la première fois dans le succin. En 1657, Agricola le mentionna sous le nom de *sel volatil de succin*. Lemery, Barchhusen, Boulduc, Boerhave en reconnurent la nature acide, et Berzelius a établi sa composition en 1815. Maxwell Simpson en a fait la synthèse en partant de l'éthylène, et Noeldecke en prenant pour point de départ l'acide acétique.

Il était obtenu primitivement en soumettant à la distillation sèche le succin ou ambre jaune. D'après les anciennes expériences de Gehlen et de Funke (1), il existerait tout formé dans cette résine fossile, car on peut l'extraire en traitant ce produit pulvérisé par l'eau bouillante ou par l'alcool. On a signalé sa présence dans plusieurs bois fossiles, les choux rouges, les fruits des Conifères (Reich); dans les *Lactuca sativa et virosa* (Köhnke), dans le Vermuth (Zwenger, Luck), le *Chelidonium magus* et le *Papaver somniferum* (Zwenger, Walz); dans les raisins verts (Brunner et Brandenburg); dans les feuilles et les tiges de l'absinthe, à l'état de sel acide de potassium (Zwenger). Suivant Lecanu et Serbat, on constate sa présence dans les produits de la distillation sèche de la térébenthine. C'est un produit constant de la fermentation alcoolique du sucre (Schmidt, Pasteur); Joseph Boussingault l'a rencontré dans plusieurs liquides fermentés, notamment dans le cidre, et Dessaignes dans l'émulsion des amandes douces et des semences de quelques Légumineuses. Il existe aussi dans le règne animal : les échinocoques (2), la rate du bœuf, les urines du bœuf, du chien, des chevaux, des chèvres (Meissner); certains exsudats pleurétiques (3), le foie putréfié (Ekunina), la viande altérée (Salkowski).

FORMATION. — SYNTHÈSE.

L'acide succinique prend naissance dans plusieurs circonstances :

(1) Funke, *Arch. de Brandes*, VII, 181.
(2) Heintz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXVI, 369.
(3) Brieger, *Hoppe-Seyler's Zeits. für Chemie*, V, 368.

1° En saponifiant par la potasse le dérivé dicyanhydrique du glyco lou nitrile succinique (Maxwell Simpson) :

$$C^4H^2(C^2AzH)^2 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^8H^6O^8;$$

2° Lorsqu'on chauffe, vers 130 degrés, l'acide bromacétique avec la poudre d'argent (Steiner):

$$2C^4H^3BrO^4 + Ag^2 = 2AgBr + C^8H^6O^8;$$

3° Dans l'oxydation de l'acide butyrique par l'acide nitrique (Dessaignes):

$$C^8H^8O^4 + 3O^2 = H^2O^2 + C^8H^6O^8;$$

4° En fixant l'hydrogène sur l'acide fumarique, $C^8H^4O^8$, ou sur son isomère, l'acide maléique (Kékulé) :

$$C^8H^4O^8 + H^2 = C^8H^6O^8;$$

5° En réduisant l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$, par l'acide iodhydrique :

$$C^8H^6O^{10} + H^2 = H^2O^2 + C^8H^6O^8,$$

ou encore l'acide tartrique (Schwitt) :

$$C^8H^6O^{12} + 2H^2 = 2H^2O^2 + C^8H^6O^8;$$

6° Dans la fermentation du malate de calcium (Dessaignes), dans celle du tartrate d'ammoniaque (König) et de l'asparagine (Piria) ;

7° Dans l'oxydation des corps gras, des acides gras et des cires par l'acide nitrique, comme l'axonge, l'acide stéarique (Laurent), le blanc de baleine et la cire (Bromeis, Sthamer); ou en attaquant, par le même acide concentré, la santonine (Heldt), l'acide sébacique (Bouis);

8° Lorsqu'on transforme l'acide β-chloropropionique en acide cyanopropionique et qu'on saponifie ce dernier par la potasse caustique (Wichelhaus):

$$C^6H^5(C^2Az)O^4 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^6O^8;$$

9° En réduisant par l'amalgame de sodium l'acide acétylène-dicarbonique (Bandrowski):

$$C^8H^2O^8 + 2H^2 = C^8H^6O^8;$$

10° Lorsqu'on fond, vers 160 degrés, l'acide éthylène-tricarbonique (Bischoff):

$$C^{10}H^6O^{12} = C^2O^4 + C^8H^6O^8;$$

11° Lorsqu'on attaque par la potasse en fusion la gomme arabique, le sucre de lait (Barth et Hlasiwetz), l'acide carminique (Hlasiwetz et Grabowski);

12° En chauffant pendant plusieurs heures l'acide térébique avec de la baryte concentrée (Frost) :

$$C^{14}H^{10}O^{8} + H^{2}O^{2} = C^{6}H^{6}O^{2} + C^{8}H^{6}O^{8};$$

13° En faisant réagir l'éther monochloracétique sur l'éther sodacétique, ce qui donne naissance à de l'éther succinique (Noeldecke) :

$$C^{4}H^{4}(C^{4}H^{3}ClO^{4}) + C^{4}H^{4}(C^{4}H^{3}NaO^{4}) = NaCl + (C^{4}H^{4})^{2}C^{8}H^{6}O^{8}.$$

Pour réaliser cette synthèse, on fait dissoudre dans de l'éther acétique pur, d'abord à froid, puis au bain-marie, du sodium en lames minces, jusqu'à formation d'une quantité notable de produit solide ; on ajoute alors une quantité d'éther monochloracétique équivalente au sodium dissous. La réaction, qui s'établit immédiatement, est achevée au bain-marie. Une addition d'eau dissout du chlorure de sodium et précipite un liquide oléagineux, qu'on saponifie par une longue ébullition avec la soude caustique. En saturant l'excès d'alcali par l'acide carbonique, il reste à l'évaporation une masse demi-solide, à laquelle l'alcool absolu enlève de l'acide acétylopropionique, $C^{6}H^{5}(C^{2}H^{3}O^{2})O^{4}$. Le résidu cristallisé, renfermant beaucoup de carbonate sodique, dissous dans l'eau et décomposé par l'acide chlorhydrique, laisse une matière poisseuse, à laquelle l'éther enlève de l'acide succinique (Noeldecke).

PRÉPARATION.

Pendant longtemps, l'acide succinique a été préparé en soumettant l'ambre jaune à la distillation sèche ; le produit aqueux renferme l'acide mélangé à des matières empyreumatiques, qu'on enlève autant que possible sur un filtre mouillé : on détruit par le chlore ou par l'acide nitrique les matières étrangères et on concentre le liquide par évaporation ; on comprime le résidu dans des doubles de papier buvard et on le purifie par cristallisation.

Lorsqu'on le prépare avec les corps gras, on épuise sur ces dernières l'action de l'acide nitrique et on évapore ensuite jusqu'à cristallisation ; mais cette méthode est longue et dispendieuse.

Il est plus avantageux d'ajouter du fromage putréfié dans un mélange formé de 1 partie de malate de chaux et de 3 parties d'eau, et de maintenir le tout en fermentation pendant quelques jours, à une température de 30-40 degrés ; on acidule avec de l'acide sulfurique, on fait bouillir, on filtre et on concentre jusqu'à cristallisation. Liebig ajoute à 1 500 grammes de malate de chaux, 5 kilogrammes d'eau à 40 degrés, puis 120 grammes de fromage pourri, réduit à l'état d'émulsion avec de l'eau ; après cinq ou six jours de fermentation, alors qu'il cesse de se développer de l'acide carbonique, il se fait un dépôt cristallisé qu'on lave plusieurs fois à l'eau et qu'on décompose par l'acide sulfurique dilué, jusqu'à cessation de toute effervescence ; on ajoute ensuite à la bouillie une quantité d'acide sulfurique égale à la première et on fait bouillir ; on décante le

liquide qui surnage le dépôt de sulfate de chaux, on le concentre par évaporation : il renferme un mélange d'acide succinique et de succinate acide de calcium. Dès qu'il est suffisamment concentré pour former pellicule, on ajoute par petites portions de l'acide sulfurique concentré, qui précipite du sulfate de chaux. Par le refroidissement, le liquide se prend en une bouillie cristallisée d'acide succinique ; l'eau mère en fournit une certaine quantité par concentration. On purifie le tout par cristallisation ; on sépare les dernières traces de sulfate calcique par l'alcool ou par sublimation; 1 500 grammes de malate de chaux fournissent 450 à 480 grammes d'acide succinique (Liebig). Le rendement est d'autant plus satisfaisant que la fermentation est plus lente et plus régulière.

Il est préférable de dissoudre dans l'eau 2 kilogrammes d'acide tartrique, de neutraliser par l'ammoniaque et d'étendre d'eau, de manière à obtenir environ 40 litres de liquide. On ajoute alors 20 grammes de phosphate de chaux, 10 grammes de sulfate de magnésie et un peu de chlorure de calcium. On abandonne à l'air une prise d'essai de ce mélange, étendue de 5 parties d'eau, et, dès qu'elle fermente, on l'ajoute à toute la masse, qu'on maintient à une température de 25-30 degrés, dans un vase muni d'un tube à dégagement. Lorsque la fermentation est achevée, on filtre, on concentre, on clarifie à l'albumine et on fait bouillir avec un lait de chaux pour expulser l'ammoniaque. On obtient à l'évaporation du succinate de chaux qu'on décompose par l'acide sulfurique (König). On obtient ainsi 500 grammes d'acide succinique purifié, le rendement théorique étant de 524 grammes. König admet que, dans une première phase de la réaction, il se dégage de l'hydrogène formé aux dépens de l'acide tartrique :

$$2\,C^8H^6O^{12} = 2\,H^2 + 4\,C^2O^4 + 2\,C^4H^4O^4.$$

L'hydrogène naissant réduit ensuite une troisième molécule d'acide tartrique :

$$C^8H^6O^{12} + 2\,H^2 = 2\,H^2O^2 + C^8H^6O^8.$$

PROPRIÉTÉS.

L'acide succinique cristallise en prismes rhomboïdaux, incolores, inodores, inaltérables à l'air, d'une saveur acide prononcée ; sa densité est égale à 1,552 (Bödeker). Chauffé graduellement, il émet des vapeurs, fond 180 degrés et bout vers 235 degrés en donnant de l'eau et de l'anhydride succinique :

$$C^8H^6O^8 = H^2O^2 + C^8H^4O^6.$$

Suivant H. Schiff, l'acide sublimé est surtout formé de petites aiguilles constituant de l'*acide disuccinique :*

$$2\,C^8H^6O^8 = H^2O^2 + C^{16}H^{10}O^{14}.$$

100 parties d'eau dissolvent les proportions suivantes d'acide succinique (Bourgoin) :

A zéro	2,88
8°,5	4,22
14°,5	5,14
27°,0	8,44
35°,5	12,29
40°,5	15,37
48°,0	20,28
78°,0	60,775
100°,0	120,86

A partir de 50 degrés, la solubilité croît donc très rapidement avec la température, et l'acide exige un peu moins de son volume d'eau pour se dissoudre à l'ébullition ; sa courbe de solubilité, entre zéro et 50 degrés, se rapproche beaucoup de celle de l'alun et du chlorate de potassium.

A la température de 15 degrés, les solubilités dans l'alcool et l'éther sont les suivantes pour 100 parties en poids (Bourgoin) :

Alcool absolu	7,51
Alcool à 90 degrés	12,59
Éther pur	1,265

En présence de l'oxyde d'urane et à la lumière solaire, la solution aqueuse se dédouble en acide carbonique et en acide propionique (Seekamp) :

$$C^8H^6O^8 = C^2O^4 + C^6H^6O^4.$$

Il en est de même dans la fermentation du succinate de chaux sous l'influence des microzymas de la craie (Béchamp), ou encore lorsqu'on fait bouillir l'acide succinique avec de l'hydrate de chaux (Kolbe et Koch).

Une solution concentrée d'acide succinique ne donne au pôle positif qu'un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène, la plus grande partie de l'acide se reproduisant à ce pôle, à la manière de l'acide sulfurique.

1° Réaction fondamentale du courant :

$$C^8H^6O^8 = \underbrace{H^2}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{(C^8H^4O^6 + O^2)}_{\text{Pôle P.}}.$$

2° Au pôle positif :

$$(C^8H^4O^6 + O^2) + H^2O^2 = C^8H^6O^8 + O^2.$$

Une petite quantité d'acide seulement est oxydée avec production, à volumes égaux, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :

$$C^8H^4O^6 + 5O^2 = 2C^2O^2 + 2C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Il ne se forme pas trace d'éthylène dans ces conditions. Ce carbure se forme dans l'électrolyse des succinates alcalins (Kékulé) ; encore, ne prend-il naissance qu'avec une solution concentrée et modérément alcaline, et il est alors accompagné d'acétylène (Bourgoin) :

$$(C^8H^4O^6 + O^2) = 2\,C^2O^4 + C^4H^4.$$
$$(C^8H^4O^6 + O^2) + O^2 = 2\,C^2O^4 + C^4H^2 + H^2O^2.$$

En résumé, l'acide succinique, en solution alcaline, peut donner au pôle positif un mélange complexe formé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'éthylène, d'acétylène et d'oxygène.

L'acide succinique résiste bien aux agents oxydants. Pour l'oxyder régulièrement, il faut passer par l'intermédiaire d'un composé bromé : avec l'acide monobromé et l'oxyde d'argent, on obtient l'acide malique (Kékulé) :

$$C^8H^6O^8 + O^2 = C^8H^6O^{10},$$

tandis que l'acide dibromé fournit l'acide tartrique (Perkin et Duppa) :

$$C^8H^6O^8 + 2\,O^2 = C^8H^6O^{12}.$$

En solution neutre, le permanganate de potassium agit lentement, même à l'ébullition ; en présence d'un excès d'alcali, on observe la production d'une quantité notable d'acide oxalique (Berthelot) ; avec une solution acide, l'oxydation est complète et on n'obtient que de l'acide carbonique (1).

Réduit par l'hydrogène, au moyen de l'acide iodhydrique, à une température de 280 degrés, l'acide succinique se change en acide butyrique, $C^8H^8O^4$:

$$C^8H^6O^8 + 3\,H^2 = 2\,H^2O^2 + C^8H^8O^4.$$

En présence d'un grand excès de réactif, il se transforme en hydrure de butylène (Berthelot) :

$$C^8H^6O^8 + 6\,H^2 = 4\,H^2O^2 + C^8H^{10}.$$

L'acide nitrique ne l'altère pas sensiblement, même à l'ébullition. Il en est de même du chlore ou d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium. Le perchlorure de phosphore le transforme en acide succinique anhydre.

Chauffé avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, il donne à la distillation de l'acide acétique (Trommsdorff). Fondu avec un excès de potasse caustique, il engendre de l'oxalate de potassium (Liebig et Wöhler).

(1) Sorokin, *Journ. der russischen chem. Gesellschaft.*

ACIDE SUCCINIQUE ANHYDRE.

Équiv... $C^8H^4O^6$.

Atom... $C^4H^4O^3 = \left.\begin{array}{l} CH^2.CO \\ | \\ CH^2.CO \end{array}\right\} O.$

SYN. — *Anhydride succinique.*

Il a été obtenu en 1835 par Darcet, en distillant à deux ou trois reprises l'acide ordinaire avec l'acide phosphorique sec. Il se produit ainsi une masse cristalline, qu'on voit également apparaître lorsqu'on fait bouillir très vite l'acide succinique dans une cornue et qu'on prend la précaution d'absorber l'eau qui vient se condenser dans l'appareil. Gerhardt et Chiozza chauffent l'acide ordinaire avec le perchlorure de phosphore, celui-ci donnant de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure :

$$C^8H^6O^8 + PhCl^5 = 2\,HCl + PhCl^3O^2 + C^8H^4O^6.$$

Le même réactif transforme à son tour l'anhydride en *chlorure* de succinyle et en oxychlorure de phosphore :

$$C^8H^4O^6 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^8H^4Cl^2O^4.$$

L'anhydride succinique prend encore naissance :

1° Lorsqu'on fait réagir le chlorure benzoïque sur le succinate de sodium (Gerhardt) :

$$2\,C^{14}H^5ClO^2 + C^8H^4Na^2O^8 = 2\,NaCl + C^{14}H^4O^2(C^{14}H^6O^4) + C^8H^4O^6;$$

2° Par l'action du chlorure acétique sur le succinate de baryum ou de l'acétate de sodium sur le chlorure de succinyle (Heintz);

3° En faisant réagir, vers 250 degrés, le chlorure benzoïque sur l'éther succinique (Kraut) :

$$2\,C^4H^4(C^8H^6O^8) + C^{14}H^5ClO^2 = C^8H^4O^6 + C^4H^5Cl + C^4H^4(C^{14}H^6O^4);$$

4° Lorsqu'on fait bouillir l'acide succinique avec le chlorure acétique ou qu'on le traite par l'anhydride acétique, à 120-150 degrés (Anschütz);

5° En chauffant 7 parties de chlorure de succinyle avec 4 parties d'acide oxalique sec (Anschütz).

Pour le préparer, on distille un mélange de 137 parties d'acide succinique et de 180 grammes de chlorure de succinyle (Möller); Burcker se contente de distiller deux fois l'acide succinique. On le purifie par cristallisation dans le chloroforme (Anschütz).

L'anhydride succinique se cristallise en aiguilles, fusibles à 119°,6 (Kraut),

bouillant à 255-257 degrés. Il est moins soluble dans l'eau que l'acide hydraté, très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Bouilli avec de l'eau, il reproduit son générateur; l'alcool bouillant le transforme en éther succinique. Au contact du gaz ammoniac, il s'échauffe, donne de l'eau et du succinimide :

$$C^8H^4O^6 + AzH^3 = H^2O^2 + C^8H^5AzO^4.$$

Suivant Brodie, lorsqu'on ajoute de l'acide succinique anhydre à un équivalent de peroxyde de baryum hydraté, on obtient une solution qui possède des propriétés oxydantes énergiques : elle blanchit l'indigo, dégage du chlore de l'acide chlorhydrique, oxyde les protosels de fer et de manganèse; soumise à l'ébullition, elle dégage de l'oxygène et abandonne par refroidissement un précipité cristallin de succinate de baryum.

Lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique de cyanamide une dissolution également alcoolique de potassium, puis de l'anhydride succinique, ce dernier se dissout, le mélange s'échauffe et il se fait bientôt un précipité blanc de *succinocyanamate de potassium*, sel qui cristallise en tables orthorhombiques, insolubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau (Möller).

SUCCINATES.

L'acide succinique est un acide bibasique énergique, qui peut donner avec les métaux deux espèces de sels :

1° Des succinates neutres...... $C^8H^4M^2O^8$ $C^8H^4MM'O^8$;
2° Des succinates acides....... $C^8H^5MO^8$.

On connaît aussi quelques sous-sels.

Les succinates alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables; ceux à bases alcalino-terreuses sont assez solubles, mais l'alcool précipite leurs solutés aqueux. Ils donnent avec les sels ferriques un précipité rouge brun, caractéristique.

La plupart des succinates résistent à une température de 200 degrés. Distillés avec du biphosphate ou du bisulfate de sodium, ils fournissent un sublimé d'anhydride succinique. Ils ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Döpping, Fehling, Clève, Handl, Rammelsberg, Schiff.

Succinates d'ammoniaque.

Le *succinate neutre*, $C^8H^4(AzH^4)^2O^8$, se prépare en saturant l'acide succinique par de l'ammoniaque caustique concentrée ; on abandonne le soluté sous une cloche, en présence de la chaux vive.

Il cristallise en longs prismes hexagones, très solubles dans l'eau et dans

l'alcool, perdant de l'ammoniaque à l'air libre. La solution dissout les chloroplatinates d'ammoniaque et de potassium. Soumis à la distillation, il dégage de l'ammoniaque, puis de l'eau, et se convertit en succinimide.

Le *succinate acide*, $C^8H^5(AzH^4)O^8$, prend naissance lorsqu'on évapore à chaud la solution du sel précédent. Il se dépose en cristaux qui appartiennent au système triclinique (1); il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa réaction est acide au papier de tournesol.

Succinates de potassium.

Sel neutre, $C^8H^4K^2O^8 + nAq$. — En neutralisant une dissolution d'acide succinique par du carbonate de potassium, et en concentrant le soluté, Döpping a obtenu un sel en cristaux confus, déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, perdant à 100 degrés deux molécules d'eau, ayant par conséquent pour formule :

$$C^8H^4K^2O^8 + 2H^2O^2.$$

Fehling a décrit le même sel comme cristallisant en tables minces, rhombiques, inaltérables à l'air, mais ne contenant que trois équivalents d'eau.

En neutralisant avec soin l'acide succinique pur par le carbonate de potassium, Salzer a obtenu à l'évaporation des cristaux rhombiques, déliquescents, perdant par déshydratation 21,8 pour 100 d'eau à 150 degrés, perte qui conduit à la formule suivante :

$$C^8H^4K^2O^8 + 3H^2O^2.$$

Le *succinate acide*, $C^8H^5KO^8 + 2H^2O^2$, existe dans l'absinthe. On le prépare en saturant exactement l'acide succinique par le carbonate potassique et en ajoutant au soluté une quantité d'acide succinique égale à la première. A l'évaporation, il se dépose des prismes à six faces, réguliers, transparents, s'effleurissant légèrement à l'air. Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; ses solutions rougissent le papier de tournesol. Les cristaux transparents perdent 18,7 pour 100 d'eau à 100 degrés, perte qui correspond à la formule ci-dessus (Döpping, Salzer).

Lorsqu'on neutralise à chaud 1 partie d'acide succinique, dissous dans l'eau, par du carbonate de potassium et qu'on y ajoute encore 3 parties d'acide, il se dépose par le refroidissement un *sel suracide*, tantôt anhydre, tantôt retenant 9,65 pour 100 d'eau de cristallisation, et paraissant répondre à la formule :

$$C^8H^5KO^8 . C^8H^6O^8 + 3Aq \quad \text{(Fehling).}$$

(1) Brooke, *Annals of Philos.*, XXII, 286.

Succinates de sodium.

Le *sel neutre*, $C^8H^4Na^2O^8 + 6H^2O^2$, se prépare en saturant l'acide succinique au moyen du carbonate sodique. A l'évaporation, il se dépose en prismes rhombiques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, neutres aux papiers colorés, perdant 40 pour 100 d'eau à 100 degrés (Rammelsberg).

Le *sel acide*, $C^8H^5NaO^8 + 3H^2O^2$, s'obtient en saturant exactement une partie d'acide succinique par le carbonate sodique, puis en ajoutant au soluté une partie d'acide succinique. Il se dépose par concentration en prismes tricliniques, aplatis, acides, légèrement efflorescents, contenant 27,8 pour 100 d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100 degrés.

On obtient parfois de petits cristaux confus, non efflorescents, contenant seulement 20,4 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la formule :

$$C^8H^5NaO^8 + 2H^2O^2.$$

Redissous dans l'eau, ces cristaux reproduisent le sel précédent.

Chose curieuse, on n'a pas encore réussi à obtenir jusqu'ici des succinates doubles à base de soude et d'ammoniaque, ni à base de soude et de potasse.

Succinates de glucinium.

Le *sel neutre*, $C^8H^4GlO^8 + 2H^2O^2$, se prépare en concentrant jusqu'à consistance sirupeuse une solution de glucine dans l'acide succinique. Il est en petits cristaux qui perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés (Alterberg).

Le succinate d'ammonium donne, dans la solution du sulfate bibasique de glucinium, un précipité visqueux, volumineux, qui répond à la formule :

$$C^8H^4Gl^2.O^8.2Gl(H^2O^2) + 2H^2O^2,$$

en atomes :

$$Gl.C^4H^4O^4 + GlO(OH)^2 + 2H^2O.$$

Succinate de baryum.

Équiv... $C^8H^4Ba^2O^8$ (à 200 degrés).
Atom... $C^4H^4BaO^4$.

Le succinate neutre de sodium détermine dans le chlorure de baryum un précipité blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans les acides acétique, nitrique et chlorhydrique étendus, insoluble dans l'ammoniaque et dans l'alcool.

Döpping n'a pu obtenir le *sel acide*. Lorsqu'on évapore un mélange aqueux d'acide succinique et d'acétate de baryum, l'alcool laisse toujours comme résidu le succinate neutre de baryum.

Succinate de strontium.

Équiv... $C^8H^4Sr^2O^8$ (à 200 degrés).
Atom... $C^4H^4SrO^4$.

Il se précipite sous forme d'une poudre blanche lorsqu'on verse un sel soluble de strontium dans une dissolution de succinate neutre de sodium. La solution aqueuse le dépose en cristaux qui appartiennent au système monoclinique (Handl). Il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, soluble dans les acides acétique et succinique; la dissolution dans ce dernier le laisse déposer, par concentration, à l'état cristallisé.

Succinates de calcium.

Le *sel neutre*, $C^8H^4Ca^2O^8$, paraît susceptible de cristalliser avec une, deux ou trois molécules d'eau.

Lorsqu'on ajoute dans une solution de succinate de sodium une solution moyennement concentrée de chlorure de calcium, le tout reste limpide; mais, par le repos, il se dépose peu à peu des cristaux aciculaires, neutres au papier de tournesol, peu solubles dans l'eau et dans l'acide acétique, insolubles dans l'alcool, fort peu solubles dans les acides nitrique et chlorhydrique étendus. Ces cristaux, qui perdent 25,7 pour 100 d'eau à 130 degrés, ont pour formule :

$$C^8H^4Ca^2O^8 + 3H^2O^2.$$

A l'ébullition, le sel se dépose en fines aiguilles qui ne retiennent qu'une molécule d'eau, car la perte par dessiccation n'est plus que de 10,3 pour 100.

Le *sel acide*, $C^8H^5CaO^8 + H^2O^2$, se prépare en dissolvant le sel précédent dans une solution d'acide succinique; par concentration, on voit se déposer des prismes peu solubles dans l'eau, à réaction acide; le soluté est troublé par l'alcool, qui détermine la précipitation du sel neutre.

Lorsqu'on soumet à la dissolution sèche le succinate de calcium, ou un mélange intime d'acide succinique et de chaux, il passe à la distillation un mélange coloré en brun, doué d'une odeur empyreumatique très prononcée; soumis à des distillations répétées, ce liquide fournit vers 120 degrés un produit incolore, très fluide, décrit par d'Arcet sous le nom de *succinone;* mais il s'agit évidemment d'un mélange.

D'après Funaro, le succinate de calcium donne à la distillation un liquide complexe, contenant de l'*heptylidène*, $C^{14}H^{12}$, liquide bouillant vers 120 degrés; des composés phénoliques, comme le corps, $C^{18}H^{12}O^2$, qui passe de 190 à

200 degrés; des dérivés acétoniques, comme l'*isobutylphénylacétone*, $C^{22}H^{14}O^2$, qui ne distille qu'à 215-225 degrés.

Succinates de magnésium.

Le *sel neutre*, $C^8H^4Mg^2O^8 + 6\,H^2O^2$, qui s'obtient en dissolvant du carbonate de magnésium dans l'acide succinique, est en cristaux prismatiques, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, perdant à 130 degrés leur eau de cristallisation. D'après Fehling, une solution très concentrée fournit des cristaux moins hydratés; en additionnant d'ammoniaque une dissolution du sel neutre, il se fait un précipité blanc, pulvérulent, qui paraît avoir pour formule, à 100 degrés :

$$C^8H^4Mg^2O^8 + 4\,MgO.HO.$$

Le *succinate de magnésie et de potassium*, $C^8H^4KMgO^8 + 5\,Aq$, se prépare en saturant une solution d'acide succinique par le carbonate de magnésium, ajoutant autant d'acide succinique et neutralisant le tout par le carbonate potassique. Par concentration, il se dépose de belles pyramides doubles à six faces, neutres, très solubles dans l'eau, inaltérables à l'air. Privé de son eau de cristallisation, ce sel double attire l'humidité de l'air.

Succinate de zinc.

Équiv... $C^8H^4Zn^2O^8$ (à 200 degrés).
Atom... $C^5H^4ZnO^4$.

On introduit peu à peu du carbonate de zinc, récemment précipité, dans une solution bouillante d'acide succinique, en léger excès. Il se forme par le refroidissement une poudre blanche, cristalline, très soluble dans l'eau et l'acide succinique, également soluble dans les acides minéraux, l'acide acétique et l'ammoniaque, insoluble dans l'alcool. Séché à l'air, ce sel ne perd à 100 degrés qu'un peu d'eau hygrométrique.

Suivant Lutschak, il absorbe le gaz ammoniac pour former la combinaison suivante :

$$C^8H^4Zn^2O^8 + 3\,AzH^3.$$

Succinate de cadmium.

Équiv... $C^8H^4Cd^2O^8$.
Atom... $C^3H^4Cd^2O^4$.

Lorsqu'on dissout le carbonate de cadmium dans une dissolution aqueuse d'acide succinique, on obtient à l'évaporation des prismes groupés concentriquement, très solubles dans l'eau, que l'alcool paraît susceptible de dédoubler

en deux autres sels (John). D'après Schiff, le succinate de cadmium est anhydre (1).

Succinates d'yttrium et d'erbium.

D'après Clève et Höglund, lorsqu'on mélange à chaud des dissolutions d'azotate d'yttrium et de succinate d'ammonium, il se fait par le refroidissement un dépôt volumineux, constitué par de petites aiguilles incolores, ayant pour composition :

$$C^4H^4Y^2O^8 + xH^2O^2.$$

Le succinate d'erbium s'obtient par double décomposition avec le succinate d'ammonium et l'acétate d'erbium; la solution ne laisse rien déposer, même à l'ébullition; une addition d'alcool précipite une poudre cristalline, formée d'aiguilles microscopiques, répondant à la formule :

$$2C^8H^4Er^2O^8 + 3H^2O^2.$$

Succinates de cobalt et de nickel.

Avec les sels de cobalt, les succinates alcalins ne produisent de précipité que dans des solutions concentrées. Le précipité, couleur fleur de pêcher, est peu soluble dans l'eau.

Succinate de lanthane.

Équiv... $3C^8H^4La^4O^8 + 5H^2O^2$.
Atom... $La^2(C^4H^4O^4)^3 + 5H^2O$.

Ce sel a été analysé par Czudowicz, qui lui attribue neuf équivalents d'eau, mais la formule ci-dessus répond mieux à l'analyse, d'après Clève :

	Czudowicz.	Clève.	Calculé.
Oxyde de lanthane.......	45,25	45,05	45,53
Eau..................	12,43	12,97	12,57

Succinate de samarium.

Équiv... $3C^4H^4Sm^4O^8 + 5H^2O^2$.
Atom... $Sm^2(C^4H^4O^4)^3 + 5H^2O$.

Une solution d'acétate de samarium ne se trouble pas lorsqu'on y verse une solution d'acide succinique; mais à chaud, il se fait un précipité volumineux, blanc, formé de cristaux microscopiques. Séché à 100 degrés, ce sel ne retient que trois molécules d'eau.

(1) Schiff, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIV, 326.

Succinate de cuivre.

Équiv... $C^8H^4Cu^2O^8$ (à 200 degrés).
Atom... $C^4H^4CuO^4$.

Introduit dans une solution bouillante d'acide succinique en léger excès, le carbonate de cuivre, récemment précipité, donne naissance à une poudre cristalline, d'un vert bleuâtre, qui ne perd à 100 degrés que quelques centièmes d'eau hygroscopique ; au-dessus de cette température, il n'y a plus de perte.

Le succinate de cuivre est peu soluble dans l'eau et dans l'acide succinique, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'acide acétique. D'après Schiff, il peut fixer soit deux, soit quatre molécules d'ammoniaque.

Succinates de fer.

On connaît un sel ferreux et un sel ferrique.

Les succinates alcalins dissous produisent dans les sels ferreux un précipité vert grisâtre, peu soluble dans l'eau, oxydable à l'air, soluble dans l'acide succinique, soluble aussi en partie dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux.

Avec le perchlorure de fer, on obtient un précipité gélatineux, d'un brun rouge clair, insoluble dans l'eau froide, fort peu soluble dans l'eau bouillante. C'est un *sous-sel* qui paraît répondre, à 200 degrés, à la formule :

$$2\,C^8H^4Fe^2O^8 + 2\,FeO.$$

Si, avant la précipitation, on ajoute de l'acétate de sodium, le précipité, au lieu d'être gélatineux, se présente sous la forme d'une poudre d'un rouge clair, qui devient gélatineuse par une addition d'eau. Ce sel se dissout dans les acides minéraux, les acides acétique et succinique ; traité par l'ammoniaque, il engendre un sel encore plus basique.

Succinate de manganèse.

Équiv... $C^8H^4Mn^2O^8 + 4\,H^2O^2$.
Atom... $C^4H^4MnO^4 + 4\,H^2O$.

Obtenu en saturant une solution d'acide succinique par le carbonate de manganèse. Il cristallise en prismes rhomboïdaux ou en tables quadrangulaires, appartenant au système triclinique (Handl).

Il est neutre, de couleur améthyste, inaltérable à l'air. Il perd, à 100 degrés, 29,5 pour 100 d'eau.

Succinates d'urane.

Le *sel neutre, succinate d'urane ou d'uranyle*, $C^8H^4(U^2O^2)^2O^8+H^2O^2$, se prépare en évaporant à siccité une solution formée de 4 parties de nitrate d'uranyle cristallisé avec 1 partie d'acide succinique ; on purifie le produit en le lavant avec un peu d'eau. On peut encore l'obtenir en additionnant une solution de bisuccinate de sodium de nitrate d'uranyle ; à l'évaporation, le sel se sépare à l'état cristallisé. Il est d'un jaune clair, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, mais l'eau bouillante lui enlève de l'acide succinique ; il ne perd son eau de cristallisation qu'au-dessus de 200 degrés.

Le *sel double d'uranyle et de potassium*, $2C^8H^4(U^2O^2)O^8+C^8H^4K^2O^8+H^2O^2$, s'obtient en ajoutant dans une solution de nitrate d'uranyle un excès de succinate neutre de potassium. Il se produit un précipité jaune clair, qu'on purifie par des lavages à l'alcool. On peut encore faire digérer avec un excès d'acide succinique le composé gélatineux qu'on obtient en décomposant le nitrate d'uranyle par la potasse caustique. Il est insoluble dans l'eau, qui le décompose par des lavages prolongés en sel potassique soluble et en sous-succinate d'uranyle insoluble. Il ne perd son eau de cristallisation que vers 220 degrés.

Le *sel d'uranyle et de sodium*, $2C^8H^4(U^2O^2)O^8.C^8H^4Na^2O^8+H^2O^2$ ressemble au précédent et s'obtient de la même manière,

Succinates de plomb.

Le *sel neutre*, $C^8H^4Pb^2O^8$ (à 100 degrés), se prépare en mélangeant des dissolutions d'acétate de plomb et de succinate neutre de sodium ; à froid, il se forme une poudre blanche, qui devient cristalline si on opère à chaud. Il se dissout peu dans l'eau, facilement dans l'acide nitrique étendu et dans les lessives alcalines. Le même sel prend naissance lorsqu'on précipite à chaud l'acide succinique par le sous-nitrate de plomb.

Le *sous-sel* $C^8H^4Pb^2O^8+2PbO$ s'obtient avec le succinate de sodium et le sous-acétate de plomb ; il se produit une masse emplastique qui s'attache aux parois du vase, si on opère à chaud, et qui devient cassante par le refroidissement. Pour l'avoir à l'état cristallin, on introduit, par petites portions, une solution bouillante de succinate neutre d'ammonium dans une solution assez concentrée et bouillante de sous-acétate de plomb, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre. Abandonné à lui-même, le liquide dépose des cristaux anhydres, sous forme de rosaces ; parfois on obtient des cristaux qui perdent 2 pour 100 d'eau à 100 degrés.

Fait-on bouillir un succinate alcalin avec une solution moyennement concentrée de sous-acétate, l'eau mère surnageante, qui surmonte la masse emplastique, abandonne à la longue d'assez gros cristaux qui perdent 3,35 d'eau à 150 degrés (Döpping, Fehling).

Le *sous-sel* $C^8H^4Pb^2O^8 + 4PbO$ se précipite lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque en excès dans une solution neutre de succinate de plomb. Poudre blanche, insoluble dans l'eau, très soluble dans la potasse et l'acide nitrique dilué, ayant à 200 degrés la composition ci-dessus.

Succinates de mercure.

Sel mercureux. — Le nitrate mercureux précipite en blanc les succinates alcalins. Sel insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide succinique, soluble dans l'acide nitrique.

Sel mercurique. — Le succinate de sodium ne précipite pas une solution de sublimé; en évaporant le mélange, il se dépose de fines aiguilles, qui paraissent constituer un sel double. Avec l'acétate mercurique, il y a production d'un précipité blanc. Lorsqu'on fait bouillir l'oxyde mercurique, récemment préparé, avec une solution aqueuse d'acide succinique, celle-ci se convertit graduellement en une poudre blanche, qui paraît être un sous-succinate de mercure.

Succinate d'argent.

Équiv... $C^8H^4Ag^2O^8$.
Atom... $C^4H^4Ag^2O^4$.

Le succinate de sodium, en solution aqueuse, précipite par le nitrate d'argent, tandis que le sulfate est sans action. C'est un sel blanc, amorphe, fort peu soluble dans l'eau et dans l'acide acétique, très soluble dans l'acide nitrique dilué et dans l'ammoniaque. Chauffé graduellement, il commence à se colorer vers 150 degrés; chauffé à 100 degrés dans un courant d'hydrogène, il se colore en jaune-citron et il se sublime de l'acide succinique (Wöhler). D'après Bourgoin, une partie du sel se scinde nettement en argent et en acide maléique :

$$C^8H^4Ag^2O^8 = Ag^2 + C^8H^4O^8.$$

Il se sublime dans l'allonge des cristaux d'acide maléique, fusibles à 130 degrés, et d'autres cristaux fusibles à 180 degrés, présentant les caractères de l'acide succinique ordinaire. Il reste dans la cornue un charbon argentifère, pulvérulent, dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses sous l'influence de l'acide azotique (1).

(1) Bourgoin, *Journ. de pharm. et chim.* [4], XVIII, 83.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE SUCCINIQUE

Dérivés chlorés.

ACIDE CHLOROSUCCINIQUE.

Équiv... $C^8H^5ClO^4$.
Atom... $C^4H^5ClO^2 = CO^2H.CH^2.CHCl.CO^2H$.

Il a été obtenu par Anschütz et Bennert au moyen de l'acide fumarique et de l'acide chlorhydrique, et par Perkin en fixant l'acide chlorhydrique sur l'anhydride maléique :

$$C^8H^4O^8 + HCl = C^8H^5ClO^8.$$

On chauffe en tubes scellés, au bain-marie, pendant douze à quatorze heures, l'acide fumarique avec une solution acétique saturée à zéro de gaz chlorhydrique : l'acide monochloré se dépose par le refroidissement. Il fond à 151°,5-152 degrés. Il est très soluble dans l'eau, ainsi que dans l'acide acétique chaud, peu soluble dans le chloroforme.

Chauffé à 100 degrés, en tubes scellés, avec le chlorure d'acétyle, il fournit l'*anhydride monochlorosuccinique*, $C^8H^3ClO^6$, en atomes :

$$C^4H^3ClO^3 = \begin{matrix} CH^2.CO \\ | \\ CHCl.CO \end{matrix} \Big\rangle O.$$

Ce corps distille à 125-126 degrés sous une pression de 11-12 millimètres, à 130-131 degrés sous celle de 14-15 millimètres. Il fond à 40-41 degrés. Il est très soluble à chaud dans le chloroforme; l'eau le transforme en acide monochlorosuccinique.

Dérivés bromés.

ACIDE MONOBROMOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^8H^5BrO^8$.
Atom... $C^4H^5BrO^4 = CO^2H.CHBr.CH^2.CO^2H$.

Il a été obtenu :

1° Par Kékulé, en faisant réagir à 180 degrés, en présence de l'eau, le brome sur l'acide succinique; ou en chauffant à 100 degrés l'acide malique avec l'acide bromhydrique fumant; ou encore, en chauffant ce dernier avec de l'acide tartrique, à 100-120 degrés;

2° Par Fittig, en fixant directement les éléments de l'acide bromhydrique sur l'acide fumarique.

Pour le préparer, Fittig chauffe à 100 degrés 10 parties d'acide fumarique avec 40 centimètres cubes d'acide bromhydrique saturé à zéro.

Orlowski chauffe à 155-160 degrés 5 grammes d'acide succinique avec $2^{cc},5$ de brome et 5 centimètres cubes de chloroforme pendant huit à neuf heures; on dissout le produit dans 4 parties d'eau chaude, on filtre pour séparer l'acide bibromosuccinique peu soluble (1).

Suivant Schacherl, lorsqu'on chauffe en tubes scellés, à 130-140 degrés, une molécule d'acide succinique avec deux molécules de brome, on obtient les acides mono et dibromosucciniques, accompagnés de bromure d'éthyle et d'un peu d'acide succinique. Cette réaction se prête très bien à la préparation des deux dérivés de substitution, car, avec 174 grammes d'éther succinique et 320 grammes de brome on obtient 85 grammes d'acide monobromé et 80 grammes d'acide dibromé.

Hell conseille de faire réagir au bain-marie le brome sur l'acide succinique, en présence du phosphore amorphe.

Il verse d'abord sur le mélange d'acide et de phosphore rouge secs la quantité de brome nécessaire pour obtenir le bromure correspondant :

$$2\,C^8H^6O^8 + PhBr^5 = PhH^3O^8 + HBr + 2\,C^8H^4O^4Br^2.$$

On y ajoute ensuite une molécule de brome et on chauffe le tout au bain-marie, en tubes scellés, puis on décompose le bromure bromé par l'eau bouillante :

$$C^8H^3BrO^4Br^2 + 2\,H^2O^2 = 2\,HBr + C^8H^5BrO^8.$$

D'après Volhard, pour obtenir un rendement satisfaisant, il faut augmenter les proportions de brome et opérer avec des corps absolument secs ; en outre, pour éviter la formation de l'acide fumarique, il faut se servir d'anhydride succinique. Dans ces conditions, on obtient du bromure de succinyle bromé pur, qu'on décompose par l'alcool. A cet effet, pour 250 grammes de produit brut, on emploie un demi-litre d'eau, qu'on chauffe à l'ébullition dans une capsule de porcelaine; on ajoute le bromure par petites portions, on maintient l'ébullition pendant quelques instants et on filtre chaud. Après refroidissement, on extrait par l'éther un acide monobromé parfaitement pur, fusible à 159 degrés (V.).

L'acide monobromosuccinique se présente sous forme de petits cristaux fusibles à 159 degrés, solubles dans 5,2 parties d'eau à 15°,5. L'amalgame de sodium le réduit et reproduit son générateur. Bouilli dans de l'oxyde d'argent, il donne du bromure d'argent et de l'acide malique (Kékulé) :

$$C^8H^5BrO^8 + AgHO^2 = AgBr + C^8H^6O^{10}.$$

Le sel d'argent est peu stable, car il commence déjà à se décomposer à la température ordinaire en donnant du bromure d'argent.

(1) Orlowski, *Journ. der russischen chem. Gesellsch.*, IX, 277.

L'*anhydride monobromosuccinique*, $C^8H^3BrO^6$, en atomes :

$$C^4H^3BrO^3 = \begin{matrix} CH^2.CO \\ | \\ CHBr.CO \end{matrix} \rangle O,$$

se prépare de la même manière que l'anhydride chloré correspondant. Il bout à 137 degrés, sous la pression de 11 millimètres. Il reste en surfusion et on ne peut le solidifier qu'en le refroidissant à — 18 degrés et en y projetant un cristal du dérivé chloré. Il fond alors à 30-31 degrés. Il se dédouble aisément à chaud en acides bromhydrique et anhydride maléique (Anschütz et Bennert).

ACIDE BIBROMOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^8H^4Br^2O^8$.
Atom... $C^4H^4Br^2O^4$.

1° *Acide bibromé symétrique.*

($CO^2H.CHBr.CHBr.CO^2H$).

Il se forme lorsqu'on chauffe l'acide succinique avec du brome, en présence de l'eau, ou encore lorsqu'on combine l'acide fumarique au brome, à une température de 100 degrés.

Pour le préparer par le premier moyen, on chauffe en tubes clos pendant une heure environ, à 165-170 degrés, le mélange suivant :

Acide succinique pur.........	10gr,91
Brome pur..................	10 centimètres cubes.
Eau.......................	10 —

Il faut se servir de tubes de verre vert très épais et d'un volume tel que le mélange occupe tout au plus le tiers de leur capacité. L'opération est bien réussie lorsque l'acide, par refroidissement, cristallise dans les tubes au sein d'une eau mère sensiblement incolore. On réunit les produits de plusieurs tubes et on dissout le tout à l'ébullition dans une quantité d'eau suffisante : l'acide succinique bibromé se dépose à l'état cristallisé (1). Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^8H^6O^8 + 2Br^2 = 2HBr + C^8H^4Br^2O^8.$$

Hell et Grodetzki font un mélange de 400 grammes d'acide succinique sec avec 2 grammes de phosphore amorphe ; on introduit alors dans chaque tube 10 grammes de ce mélange avec 9cc,4 de brome pur. Lorsque le bromure de phosphore est formé, on scelle les tubes, on porte la température à 140 degrés,

(1) Bourgoin, *Ann. de chim. et phys.* [4], XXIX, 375.

puis à 130 pendant deux heures environ. On ouvre au besoin, après refroidissement, pour éviter les explosions, et on chauffe de nouveau à 130 degrés, jusqu'à ce que le contenu des tubes soit incolore. On broie la masse avec de l'eau tiède, on la fait bouillir avec de l'eau, on filtre à chaud; la solution laisse déposer par refroidissement de l'acide bibromosuccinique parfaitement pur. Le rendement est de 65 pour 100 environ.

Lorsqu'on chauffe, en vase ouvert, l'acide succinique (35 grammes) avec du brome en excès (170 grammes) et du phosphore amorphe (7 grammes), on n'obtient qu'un dérivé monobromé, bien que la quantité de brome soit plus que suffisante pour engendrer l'acide dibromé.

Baeyer (1) prend pour point de départ l'acide malique, qu'il chauffe au bain d'huile à 140 degrés, pendant quarante heures, par portions de 500 grammes; on dissout dans l'eau, et, par cristallisation, on obtient l'acide fumarique.

On chauffe alors au bain-marie, pendant une demi-heure, le mélange suivant :

Acide fumarique	58	grammes.
Brome	80	—
Eau	80	—

Il cristallise en gros cristaux, peu solubles dans l'eau. 100 parties d'eau à 17 degrés en dissolvent 2,04 seulement (Bourgoin); il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Bouilli avec de l'eau additionnée de chaux ou d'oxyde d'argent, il perd son brome et se convertit en acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$:

$$C^8H^4Br^2O^8 + 2H^2O^2 = 2BrH + C^8H^6O^{12}.$$

Le sel sodique neutre, chauffé avec de l'eau, donne du bromure de baryum et du bromogallate de sodium :

$$C^8H^2Na^2O^8Br^2 + H^2O^2 = NaBr + C^8H^4NaBrO^{10}.$$

Le sel neutre de baryum donne du bromure de baryum, un peu d'acide $C^8H^6O^{12}$, et surtout de l'acide bromomaléique, $C^8H^3BrO^8$. D'ailleurs, l'acide lui-même, bouilli pendant plusieurs heures avec de l'eau, se dédouble partiellement en acide bromhydrique et en acide bromomaléique; si on le chauffe en tubes clos avec de l'eau, vers 140 degrés, on obtient de l'acide isobromomaléique. Chauffé à 120-130 degrés avec l'anhydride acétique, il donne du bromure d'acétyle, de l'acide et de l'anhydride acétique, enfin de l'anhydride monobromomaléique (Anschütz). L'ammoniaque alcoolique le transforme en acide amidobromosuccinique. Chauffé avec du brome et de l'eau, il fournit successivement, suivant les conditions de l'expérience, de l'acide tribromosuccinique, de l'acide bibromomaléique, de l'hydrure d'éthylène tétrabromé, $C^4H^2Br^4$, dernier corps qui prend naissance d'après l'équation suivante (Bourgoin) :

$$C^8H^4Br^2O^8 + 2Br^2 = 2C^2O^4 + 2HBr + C^4H^2Br^4.$$

Les bibromomaléates ont été étudiés par Kékulé.

(1) Baeyer, *Berichte der deuts. chem. Gesellsch.*, XVIII, 676.

Le *sel d'ammonium*, $C^8H^2Br^2(AzH^4)^2O^8$, est assez soluble dans l'eau.

Le *sel sodique* a pour formule :

$$C^8H^2Br^2Na^2O^8 + 4H^2O^2.$$

Le *sel de calcium* cristallise avec deux molécules d'eau seulement.

Le *sel d'argent*, $C^8H^2Ag^2Br^2O^8$, est une poudre anhydre, insoluble dans l'eau (1).

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^8H^4Br^2O^8)$, fond à 245 degrés; il cristallise en cubes et donne un sel sodique qui retient quatre molécules d'eau de cristallisation (Claus).

L'*éther diméthylique*, $(C^2H^2)^2C^8H^4Br^2O^8$, cristallise en tables quadratiques, fusibles à 62-64 degrés (Osipow), à 61°,5-62 degrés (Anschütz).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^8H^4Br^2O^8)$, cristallise en tables incolores, fusibles à 275 degrés. Chauffé en vase clos avec de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique, il se transforme en éther diéthylique. C'est un acide, car il donne des sels d'argent, de potassium, de sodium, etc.

L'*éther diéthylique*, $(C^4H^4)^2C^8H^4Br^2O^8$, cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 58 degrés (Kékulé), à 68 degrés (Lehrfeld).

L'*éther méthyléthylique*, $\left.\begin{matrix}C^2H^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\}C^8H^4Br^2O^8$, a été obtenu par Claus en chauffant en vase clos l'éther monoéthylique avec de l'alcool méthylique saturé d'acide chlorhydrique. Il est en cristaux vitreux, fusibles à 62°,5.

Le *chlorure*, $C^8H^2Br^2Cl^2O^4$, se prépare en traitant par le brome, à 120-130 degrés, le chlorure de succinyle (Perkin et Duppa); ou encore, le chlorure de fumaryle par le brome, à une température de 140-150 degrés (Kékulé).

2° *Acide isodibromosuccinique* (*Acide* α^2).

$(CO^2H.CH^2.CBr^2.CO^2H)$.

Il a été obtenu par Kékulé en combinant directement l'acide maléique avec le brome. Il se forme encore lorsqu'on chauffe en tubes clos l'anhydride monobromomaléique avec l'acide bromhydrique fumant; mais il est alors mélangé avec son isomère; il en est de même lorsqu'on chauffe à 135 degrés l'acide succinique avec de l'eau et du brome (Bourgoin), ou encore en traitant de la même manière et par du brome en excès l'acide monobromopyromucique (Hill) (2) :

$$C^{10}H^3BrO^6 + 3Br^2 + 3H^2O^2 = C^2O^4 + 5HBr + C^8H^4Br^2O^8.$$

Pour le préparer, on chauffe en tubes scellés, à 100 degrés, l'anhydride maléique avec la quantité calculée de brome, en présence du chloroforme; après

(1) Kékulé, *Ann. der Chem. und Pharm., suppl. band*, I, 354.

(2) Hill, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XVI, 1130.

avoir chauffé au bain-marie le contenu des tubes pour chasser le chloroforme, il reste comme résidu l'anhydride isodibromosuccinique sous forme d'une huile jaune pâle, qui se prend par le froid, ou à la longue, en une masse cristalline fusible à 32 degrés environ. Traité par l'eau, ce corps se convertit en acide isodibromosuccinique pur (Pictet).

L'acide isodibromosuccinique est en gros cristaux, plus solubles dans l'eau que ceux de son isomère. Il fond à 160 degrés (Hill); au-dessus de cette température, vers 180 degrés, il se dédouble en acide bromhydrique et en acide isobromomaléique; même réaction lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau.

Tandis que l'acide bibromosuccinique, traité par l'oxyde d'argent, se transforme en acide tartrique, l'acide isodibromosuccinique donne de l'acide pyruvique (Beilstein et Wiegland) :

$$C^8H^4Br^2O^8 + H^2O^2 = C^2O^4 + 2HBr + C^6H^4O^6.$$

Avec l'amalgame de sodium, on régénère l'acide succinique; avec la potasse alcoolique, à l'ébullition, on obtient de l'acide acétylène-dicarbonique :

$$C^8H^4Br^2O^8 - 2HBr = C^8H^2O^8.$$

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide, on obtient, par une affusion d'eau, une couche huileuse, encore liquide à —8 degrés, constituant l'éther diéthylique, $(C^4H^4)^2C^8H^4Br^2O^8$; en remplaçant l'alcool par l'esprit de bois, l'eau sépare l'*éther diméthylisodibromosuccinique* (Pictet).

ACIDE TRIBROMOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^8H^3Br^3O^4$.
Atom... $C^4H^3Br^3O^2$.

Il a été découvert par Bourgoin en 1874.

Il prend naissance lorsqu'on chauffe en vase clos, à 102-103 degrés, pendant vingt et une heures, le mélange suivant :

Acide bibromosuccinique....	7gr,7	
Brome pur.................	3	centimètres cubes.
Eau.......................	30	—

Après le refroidissement, l'eau mère renferme les acides bibromomaléique et tribromosuccinique; ce dernier se dépose par une légère concentration.

Dans la préparation de l'acide tribromé, on se trouve en présence d'une double difficulté : si on ne chauffe pas assez, il reste beaucoup d'acide dibromé non attaqué; si on chauffe trop longtemps, ou à une température trop élevée, on n'obtient guère que de l'acide dibromomaléique et de l'hydrure d'éthylène tétrabromé (Bourgoin). C'est ce qui explique sans doute

pourquoi Pietri, en répétant cette préparation, n'a obtenu que de l'acide dibromomaléique (1).

L'acide tribromosuccinique, dérivé de l'acide succinique, se présente sous forme de minces lamelles cristallines, non hygrométriques ; il est plus soluble dans l'eau que l'acide dibromé, car 100 parties d'eau à 17 degrés en prennent 7,68 (B.). Il est soluble dans l'alcool, mais ce dernier l'éthérific si aisément qu'il faut éviter ce véhicule pour le purifier ; il vaut mieux se servir d'éther anhydre, qui l'abandonne à l'évaporation en fins cristaux. Soumis à l'action de la chaleur, il ne commence guère à s'altérer qu'au-dessus de 180 degrés, sans entrer en fusion ; vers 200 degrés, il dégage des vapeurs acides et disparaît sans laisser de résidu.

Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Leurs solutions donnent avec le nitrate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide acétique. Chauffé sur une lame de platine, le sel d'argent se détruit sans détoner.

Voici la propriété la plus caractéristique de l'acide tribromosuccinique : lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse au-dessus de 100 degrés, il y a formation d'acide bromhydrique et production d'acide bibromaléique (Bourgoin) :

$$C^8H^3Br^3O^8 = HBr + C^8H^2Br^2O^8.$$

Lorsqu'on opère à une température élevée, il se dépose quelques gouttelettes d'hydrure d'éthylène tétrabromé. Il est à noter que les mêmes corps apparaissent dans la préparation de l'acide tribromosuccinique, car l'eau mère au sein de laquelle ce dernier se dépose fournit toujours, par une nouvelle concentration, l'acide bibromomaléique de Kékulé. Il y a plus : en prolongeant suffisamment l'action de la chaleur, on obtient seulement, comme produit final, l'hydrure d'éthylène tétrabromé :

$$C^8H^2Br^2O^8 + Br^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4.$$

Un acide isomérique avec le précédent a été préparé par Pietri en traitant 10 parties d'acide bromo ou isobromomaléique, $C^8H^3BrO^8$, avec 10 parties de brome et 6 parties d'eau :

$$C^8H^3BrO^8 + Br^2 = C^8H^3Br^3O^8.$$

Ce produit d'addition cristallise en aiguilles courtes, fusibles à 136-137 degrés. Il est déliquescent, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, beaucoup moins dans la ligroïne et le sulfure de carbone. A l'ébullition, sa solution aqueuse se scinde en acide bromhydrique, acide carbonique et acide dibromacrylique :

$$C^8H^2Br^2O^8 = HBr + C^2O^4 + C^6H^2Br^2O^4.$$

Il se comporte donc tout autrement que l'acide tribromé dérivé de l'acide succinique.

(1) Pietri, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXCV, 69.

ACIDE ISONITROSOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^8H^5AzO^{10} = C^8H^5(AzO^2)O^8$.
Atom... $C^4H^5AzO^5 = CO^2H.C(Az.OH).CH^2.CO^2H$.

SYN. — *Acide oxymidosuccinique.*

Il a été obtenu récemment par Ebert (1), en traitant pendant deux jours l'éther diéthylique de l'acide dinitrosuccinyle-succinique avec un peu d'eau; on fait digérer l'éther acide avec une molécule d'éthylate de sodium; on précipite l'acide à l'état de sel d'argent et on décompose ce dernier par l'acide chlorhydrique. Par évaporation dans le vide, la solution laisse déposer des cristaux, qu'on purifie par dissolution dans l'éther et précipitation par la ligroïne.

L'acide oxymidosuccinique est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans la benzine, le chloroforme et l'éther de pétrole. Il se décompose à 126 degrés en bouillonnant.

Le *sel de calcium*, $C^8H^4Ca(AzO^2)O^8 + 2H^2O^2$, cristallise en prismes, peu solubles dans l'eau,

Le *sel d'argent*, $C^8H^4Ag(AzO^2)O^8$, détone à 130 degrés.

L'*éther diéthylique*, $(C^4H^4)^2C^8H^5[AzO^2]O^8$, qui se prépare en traitant le sel d'argent de l'éther acide par l'iodure d'étyle, est un liquide épais, à réaction acide (Ebert).

ACIDE DIISONITROSOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^8H^4Az^2O^{12} = C^8H^4(AzO^2)^2O^8$.
Atom... $C^4H^4AzO^6 = CO^2H.C(Az.OH).C(Az.OH).CO^2H$.

Obtenu par Müller (2) en abandonnant pendant quelques jours un mélange de carboxytartronate de sodium et de nitrate d'hydroxylamine.

On filtre, on précipite par le nitrate d'argent, et on décompose le sel d'argent par l'acide chlorhydrique :

$$C^8H^6O^{16} + 2AzH^3O^2 = 4H^2O^2 + C^8H^4Az^2O^{12}.$$

Il cristallise en prismes qui fondent à 128-130 degrés, en se décomposant. Il donne un soluté rouge foncé lorsqu'on le chauffe avec du sulfate de fer et une lessive de soude. — En solution ammoniacale neutre, il fournit : par le sulfate de cuivre, un précipité verdâtre ; par l'acide de plomb, un précipité jaune, amorphe ; par le nitrate d'argent, un précipité blanc, cristallin ; par le chlorure ferrique, une coloration d'un rouge foncé.

(1) Ebert, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXIX, 65.
(2) Müller (Ad.), *Berichte der deuts. chem. Gesellsch.*, XVI, 2985.

Le *sel d'argent*, $C^8H^2Ag^2Az^2O^{12}$, est une poudre cristalline, qui détone par la chaleur.

II. — ACIDE ISOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^8H^6O^8$.
Atom... $C^4H^6O^4 = CH^3.CH(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide éthylidène-dicarbonique.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Il a été préparé en 1867, par Wichelhaus, en décomposant l'acide α-cyanoproprionique par la potasse. Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'éthylidène, $C^4H^4Cl^2$, en atomes :

$$C^2H^4Cl^2 = CH^3.CHCl^2,$$

sur le cyanure de potassium, à une température de 160-180 degrés, on obtient le nitrile de l'acide succinique ordinaire (Erlenmeyer); mais l'acide isosuccinique se forme lorsqu'on traite l'éther malonique par le sodium et qu'on fait réagir l'iodure de méthyle sur le produit obtenu (Zublin) :

$$(C^4H^4)^2C^6H^3NaO^8 + C^2H^3I = NaI + (C^4H^4)^2C^8H^6O^8.$$

Cet éther synthétique fournit à la saponification un corps fusible à 130 degrés, possédant toutes les propriétés de l'acide isosuccinique (1).

Pour préparer l'acide isosuccinique, Byk porte à l'ébullition un mélange formé de 50 grammes d'éther α-chloropropionique, 100 grammes de cyanure de potassium pur et 200 grammes d'eau; on neutralise exactement par l'acide sulfurique, on évapore en consistance sirupeuse et on épuise par l'éther; on saponifie par la potasse, on sursature par l'acide sulfurique et on enlève l'acide par l'éther. Pour le purifier, on le transforme en sel plombique, qu'on décompose par l'acide sulfhydrique (2). Il se forme d'après l'équation suivante :

$$C^6H^5CyO^4 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^6O^8.$$

D'après Krestownikoff, il ne faut pas employer dans cette préparation une solution alcoolique de cyanure de potassium, car on n'observe alors que la formation des acides lactique et paracrylique.

L'acide isosuccinique cristallise en longs prismes fusibles à 130 degrés; déjà, à cette température, il se décompose. Chauffé brusquement, il émet des vapeurs

(1) Zublin, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XII, 1112.
(2) Byk, *Journ. für prakt. Chem.* [2], I, 19.

irritantes, à la manière de l'acide succinique; à la distillation, vers 150 degrés, il se dédouble en acide carbonique et en acide propionique, sans donner d'anhydride :

$$C^8H^6O^8 = C^2O^4 + C^6H^6O^4.$$

Toutefois, on peut le sublimer entre deux verres de montre, à une température inférieure à 100 degrés.

Le sel de soude précipite par le chlorure ferrique, ce qui le distingue nettement de l'acide ordinaire; en outre, l'acide nitrique le décompose à froid, en dégageant de l'acide carbonique (Franchimont). Enfin, il est beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'éther que l'acide succinique (Byk).

L'*isosuccinate neutre de potassium*, $C^8H^4K^2O^8 + H^2O^2$, est un sel déliquescent, cristallisant difficilement (B.).

Le *sel acide*, $C^8H^5KO^8$, cristallise en grandes tables, fusibles à 140 degrés, mais perdant déjà de l'acide au-dessous de cette température.

L'*isosuccinate d'ammonium* est déliquescent (B.).

Le *sel sodique neutre*, $C^8H^4Na^2O^8 + 4H^2O^2$, cristallise en écailles.

Le *sel acide*, $C^8H^5NaO^8 + H^2O^2$, se présente sous forme d'une masse cristalline confuse, très soluble dans l'eau.

Le *sel calcique neutre*, $C^8H^4Ca^2O^8 + Aq$, cristallise, d'après Richter, avec une molécule d'eau. C'est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^8H^4Ba^2O^8$, cristallise avec deux molécules d'eau (R.), tandis que le sel de zinc en retient trois molécules (R.).

Le *sel neutre de plomb*, $C^8H^4Pb^2O^8 + H^2O^2$, préparé à chaud, est un précipité grenu, cristallin, soluble dans un excès d'acétate de plomb et dans les sels ammoniacaux. Il brunit vers 140 degrés et perd son eau de cristallisation (B.).

Le *sel d'argent*, $C^8H^4Ag^2O^8$, se précipite à l'état d'une poudre blanche, qui devient cristalline au contact de l'eau; cette propriété est caractéristique. Il est d'ailleurs peu soluble dans l'eau et s'altère déjà au-dessous de 100 degrés.

Traité par l'éther iodhydrique, il se transforme en *éther diéthylique*, $(C^4H^4)^2C^8H^6O^8$, liquide incolore, doué d'une odeur agréable, plus dense que l'eau, bouillant à 195°,5 (Krestownikow).

Acide bromo-isosuccinique.

Équiv... $C^8H^5BrO^8$.
Atom... $C^4H^5BrO^4$.

L'acide isobromosuccinique est facilement attaqué par le brome, en présence de l'eau; en le chauffant en tubes clos, dans ces conditions, avec une molécule de brome, il se convertit en acide dibromé, qui cristallise dans le vide, par concentration, en beaux prismes pyramidés (Byk).

Avec de l'iode, de l'acide isosuccinique et de l'eau, à 120 degrés, on obtient une poudre cristalline peu soluble, sans doute un dérivé monoiodé (Byk).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES SUCCINIQUES.

ANSCHÜTZ. — Action du chlorure et de l'anhydride acétiques sur les acides diatomiques. *Soc. chim.*, XXX, 541.

ANSCHÜTZ et BENNERT. — Dérivés chlorés de l'acide succinique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 301.

ARPPE. — Oxydation des matières grasses. *Rép. de ch. pure*, IV, 192 (1862); *Soc. chim.*, V, 54.

ATTERBERG. — Succinates de glucinium. *Soc. chim.*, XXI, 162.

BAEYER. — Combinaisons polyacétyléniques. *Soc. chim.*, XLVI, 63; XLV, 751.

BANDROWSKI. — Transformation de l'acide acétylène-dicarbonique en acide succinique. *Soc. chim.*, XXXIV, 239.

BARTHE et HALLER. — Ether cyanosuccinique. *Soc. chim.* [3], I, 298.

BEILSTEIN et WIEGLAND. — Acide isodibromobutyrique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 564.

BELLI et SICHEL. — Transformation de l'acide caproïque normal en acides succinique et acétique. *Soc. chim.*, XXII, 461.

BERTHELOT. — Oxydation de l'acide succinique au moyen du permanganate de potassium. *Soc. chim.*, VIII, 394.

BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. — Action de la chaleur sur l'acide succinique. *Ann. chim. et phys.* [4], LXV, 407.

BERTHELOT et DE SAINT-MARTIN. — Disuccinates de potassium et d'ammonium dans les dissolutions des sels alcalins. *Ann. chim. et phys.* [4], XXVI, 450.

BERZELIUS. — Analyse de l'acide succinique. *Ann. chim. et phys.*, XIV, 204.

BISCHOFF. — Transformation de l'acide éthylène-dicarbonique en acide succinique. *Soc. chim.*, XXXVI, 366.

BOUIS. — Oxydation de l'acide sébacique. *Traité de chimie de Gerhardt*, II, 64.

BOURGOIN. — Électrolyse de l'acide succinique et des succinates. *Soc. chim.*, IX, 301, 305; *Ann. chim. et phys.*, XIV, 204.

— Transformation de l'acide succinique en acide maléique. *Soc. chim.*, XX, 70.

— Solubilité de l'acide succinique dans l'eau. *Soc. chim.*, XXI, 110.

— Acide tribromosuccinique. *Soc. chim.*, XXI, 404, 434.

BOUSSINGAULT (J.). — Présence de l'acide succinique dans le cidre. *Ann. chim. et phys.* [4], VIII, 223.

BRIEGER. — Acide succinique dans les liquides pleurétiques. *Hoppe Seyler's Zeits. fur physiol. Chemie*, V, 368.

BRODIE. — Action du bioxyde de baryum. *Soc. chim.*, I, 45.

BROMEIS. — Oxydation de l'acide stéarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXV, 90; XXXVII, 292.

BRUMMER et BRANDEBOURG. — Acide succinique dans les raisins verts. *Soc. chim.*, XXVIII, 78.

BURCKER. — Anhydride succinique. *Ann. chim. et phys.* [5], XXVI, 435.

BYK. — Acides succinique et isosuccinique. *Soc. chim.*, XI, 158; XIV, 55.

CHIOZZA et GERHARDT. — Anhydride succinique. *Compt. rend.*, XXXVI, 1050.

CLAUS. — Action du zinc sur l'acide succinique. *Soc. chim.*, VIII, 353.

CLÈVE. — Succinate de lanthane. *Soc. chim.*, XXI, 202; de samarium, *ibid.*, XLIII, 172.

COLIN et ROBIQUET. — Distillation du succin. *Ann. chim. et phys.*, IV, 326 (1817).

DARCET. — Essai sur l'acide succinique et sur ses combinaisons. *Ann. chim. et phys.*, LVIII, 282.

DESSAIGNES. — Transformation du malate de chaux en acide succinique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXV, 253.

— Fermentation succinique. *Journ. pharm. et chim.*, XXV, 23; *Compt. rend.*, XXX, 50.

DÖPPING. — Acides anhydres. *Ann. chim. et phys.*, LVIII, 288.

EBERT. — Acide isonitrosuccinique. *Soc. chim.*, XLVI, 356.

ELLER et WICHELHAUS. — Acide succinique dérivé de l'acide chloropropionique. *Soc. chim.*, X, 405.

ERLENMEYER et MULHÄUSER. — Transformation du chlorure d'éthylidène en acide succinique. *Soc. chim.*, IX, 316.

FERLING. — Succinates métalliques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIX, 154.

FITTIG et SCHLÖSSER. — Éther benzoylacétique et acide succinique. *Soc. chim.* [3], I, 331.

FROST. — Transformation de l'acide térébique en acide succinique. *Soc. chim.*, XL, 268.

FUNARO. — Distillation du succinate de chaux. *Gazetta chimica italiana*, XI, 274.

Geuther. — Préparation de l'acide succinique au moyen du gaz d'éclairage. *Répert. de chimie pure*, III, 182 (1862).
Grabowski et Hlasiwetz. — Transformation de l'acide carminique en acide succinique. *Soc. chim.*, VIII, 439.
Guyton. — Acide du succin. *Ann. chim. et phys.*, XXIX, 161 (an VII).
Handt. — Cristallisation des succinates. *Jahresb. Chem.*, 279 (1859).
Hell. — Nouvelle méthode de bromuration des acides organiques. *Soc. chim.*, XXXVI, 339.
Hell et Gorodetzky. — Préparation de l'acide dibromosuccinique. *Soc. chim.*, I, 736 (1889).
Kammerer. — Action du sodium. *Soc. chim.*, VIII, 103.
Kékulé. — Action du brome sur l'acide succinique : acides malique et tartrique. *Ann. chim. et phys.* LX, 119 ; [3], LXV, 120 ; *Répert. de chimie pure*, V, 31 (1862).
— Produits accessoires de l'action du brome. *Soc. chim.*, II, 172.
— Constitution de l'acide succinique. *Bull. Soc. chim.*, V, 39 (1863).
— Électrolyse du succinate de soude. *Soc. chim.*, I, 246.
— Rapports entre les acides succinique, fumarique et maléique. *Ann. chim. et phys.*, LXIII, 316.
— Recherches sur les acides organiques. Transformation du chlorure de fumaryle en chlorure de dibromosuccinyle. *Ann. chim. et phys.*, LXVI, 83. Acide isodibromosuccinique, *ibid.*, 485.
Köhnke. — Sur l'acide succinique. Berzélius. *Jahresb.*, XXV, 443.
Kolbe et Koch. — Transformation des acides bibasiques en acides monobasiques. *Bull. Soc. chim.*, IV, 148 (1862).
König. — Préparation de l'acide succinique par la fermentation de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XXXVII, 463.
Krestownikow. — Acide isosuccinique. *Soc. chim.*, XXVII, 553.
Kraut. — Anhydride succinique. *Soc. chim.*, VI, 60.
Lecanu et Sebat. — Présence de l'acide succinique dans les térébenthines. *Ann. chim. et phys.*, XXI, 328.
Lourenço. — Action du glycol sur l'acide succinique. *Ann. chim. et phys.*, LXVII, 293. Glycol succinique, *ibid.*, 296.
Luck. — Acide succinique dans le vermouth. *Ann. Chem. und Pharm.*, LIV, 118.
Lutschak. — Combinaisons de l'ammoniaque avec quelques acides organiques. *Soc. chim.*, XVII, 161.
Meisner et Schepard. — Transformation de l'acide benzoïque en acide succinique. *Soc. chim.*, VIII, 109.
Möller. — Combinaisons du cyanamide avec l'acide succinique. *Soc. chim.*, XXXVI, 370.
Moretti. — Succinate de strontiane. *Ann. chim. et phys.*, LXXXVI, 270.
Müller (Ad.). — Acte diisonitrososuccinique, dérivé de l'acide carboxytartronique. *Soc. chim.*, XLII, 447.
Müller (Hugo). — Synthèse de l'acide succinique. *Soc. chim.*, I, 167.
Muretow. — Action de l'acide succinique sur l'acide amidobenzoïque. *Soc. chim.*, XVIII, 76.
Noeldecke. — Synthèse de l'acide succinique au moyen de l'éther monochloracétique. *Ann. chim. et phys.* [4], XVII, 470.
Pasteur. — Formation, séparation et dosage de l'acide succinique dans la fermentation alcoolique. *Ann. chim. et phys.* [3], LVIII, 330, 337, 355, 421.
Pelletier et Walter. — Décomposition du succin par le feu. *Ann. chim. et phys.* [3], IX, 89.
Perkin et Duppa. — Transformation de l'acide succinique en acide tartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LX, 127.
Pictet. — Préparation de l'acide isodibromosuccinique, de son anhydride et de ses éthers. *Soc. chim.*, XXXVI, 79.
Pike. — Action de l'urée sur l'anhydride succinique. *Soc. chim.*, XX, 540.
Planche. — Acide succinique retiré du *karabé*. *Ann. chim. et phys.*, XIL, 40.
Radcliff. — Oxydation du blanc de baleine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIII, 351.
Rammelsberg. — Succinates métalliques. *Jahresb. der Chemie*, 467 (1855).
Reich. — *Même recueil*, p. 499 (1848-1849). Présence de l'acide succinique dans les bois fossiles.
Riche. — Action de la baryte sur l'acide succinique. *Ann. chim. et phys.* [3], LIX, 443.
Richter. — Acide iso-iodopropionique. *Soc. chim.*, XI, 454.
Ronald. — Oxydation de la cire d'abeilles. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIII, 356.
Salzer. — Succinates de potassium. *Soc. chim.*, XLII, 586.
Saytzeff. — Transformation de l'acide succinique en alcool diatomique. *Soc. chim.*, XVI, 304.
Schacherl. — Acides mono- et bibromosucciniques. *Soc. chim.*, XXXVI, 446.
Schiff (Hugo). — Acide disuccinique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 275.

SCHMIDT. — Transformation des acides tartrique et malique en acide succinique. *Ann. chim. et phys.*, LIX, 203.
SEEKAMP. — Décomposition de l'acide succinique par les sels uraniques. *Soc. chim.*, IV, 132.
SIMPSON (Maxwel). — Transformation du cyanure d'éthylène en acide succinique. *Répert. de chimie pure*, III, 100 (1861); *Ann. chim. et phys.* [3], LXI, 224; LXIV, 487.
— Formation de l'acide succinique au moyen du chlorure d'éthylidène. *Soc. chim.*, VIII, 436.
STEINER. — Synthèse de l'acide succinique en partant de l'acide bromacétique. *Soc. chim.*, XXII, 166.
TROMMSDORFF. — Transformation de l'acide saccho-lactique de Scheele en acide succinique. *Ann. chim. et phys.*, LXVII, 304.
VOLHARD. — Préparation des acides α-bromés: acide monobromosuccinique. *Soc. chim.*, I, 56 (1889).
WALZ. — Acide succinique dans le *Papaver somniferum. Jahresb. der Chem.*, 263 (1860).
WESELSKY. — Dérivés succiniques. *Soc. chim.*, XIII, 347.
WICHELHAUS. — Constitution de l'acide succinique. *Soc. chim.*, VIII, 108.
ZUBLIN. — Synthèse de l'acide isosuccinique. *Soc. chim.*, XXXIV, 108.
ZWENGER. — Présence de l'acide succinique dans le vermouth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLVIII, 122; dans le *Chelidonium magus*, *ibid.*, CXIV, 350.

IV

ACIDES $C^{10}H^{8}O^{8}$.

I

ACIDE PYROTARTRIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{8} = C^{10}H^{8}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{4} = CH^{3}.CH(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide méthylsuccinique, Acide pyrotartreux.*

HISTORIQUE.

L'acide pyrotartrique a été découvert à la fin du siècle dernier par Valentin Rose, en examinant la liqueur anciennement connue sous le nom d'*acide tartrique empyreumatique.* Fourcroy et Vauquelin, qui l'avaient d'abord considéré comme de l'acide acétique impur, ont admis, avec Gehlen, qu'il constituait une espèce chimique particulière. Dans son *Dictionnaire de chimie encyclopédique* publié en 1786, Guyton le considéra comme un acide particulier, auquel il donne le nom d'*acide tartreux empyreumatique;* l'année suivante, les auteurs et la nomenclature chimique le désignèrent sous celui d'*acide pyrotartreux.* L'acide pyrotartrique a été étudié ensuite par plusieurs chimistes, notamment par Pelouze, Kékulé, Markownikow, Swarts, Bourgoin et Reboul. Sa synthèse a été faite par Maxwell Simpson, Claus, Conrad, Kessner. Ses isomères ont été découverts par Reboul et Markownikow, Wislicenus.

FORMATION. — SYNTHÈSE.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'acide tartrique (Rose, Fourcroy et Vauquelin), ou encore la crème de tartre (Weniselos). L'acide tartrique le fournit, surtout à une température comprise entre 175 et 190 degrés (Pelouze); il en est de même en chauffant cet acide à 180 degrés avec de l'acide chlorhydrique (Geuther et Riemann);

2° Lorsqu'on distille l'acide glycérique, $C^{6}H^{6}O^{8}$; il se forme d'abord de l'acide pyroracémique, $C^{6}H^{4}O^{6}$, qui se transforme ensuite en acide pyrotartrique :

$$C^{6}H^{6}O^{8} - H^{2}O^{2} = C^{6}H^{4}O^{6},$$
$$2C^{6}H^{4}O^{6} - C^{2}O^{4} = C^{10}H^{8}O^{8};$$

3° Par l'action de l'hydrogène naissant sur les acides itaconique, citraconique et mésaconique (Kékulé), au moyen de l'amalgame de sodium :

$$C^{10}H^6O^8 + H^2 = C^{10}H^8O^8\,;$$

4° Dans la saponification, en vase clos, au moyen de l'acide chlorhydrique fumant, du dérivé dicyanhydrique du propylglycol ou *nitrile pyrotartrique* (Maxwell Simpson) :

$$C^6H^4(C^2AzH)(C^2AzH) + 4\,H^2O^2 = 2\,AzH^3 + C^{10}H^8O^8\,;$$

5° En chauffant au bain d'eau salée, en tubes scellés, pendant deux jours, l'iodure d'allyle avec le cyanure de potassium, et en saponifiant à l'ébullition par la potasse alcoolique, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Il se fait en même temps de l'acide crotonique (Claus) :

$$C^6H^5I + 2\,C^2AzK + KHO^2 + 3\,H^2O^2 = KI + 2\,AzH^3 + C^{10}H^6K^2O^8\,;$$

6° En saponifiant par la potasse l'acide β-cyanobutyrique :

$$C^8H^7(C^2Az)O^4 + 2\,H^2O^2 = AzH^3 + C^{10}H^8O^8\,;$$

7° Dans le traitement de la gomme-gutte par la potasse en fusion (Barth et Hlasiwetz). Il se fait en même temps de la phloroglucine et de l'acide isuvitique, $C^{18}H^8O^8$;

8° Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange d'acétate et d'acide pyruvique (Wichelhaus), ou encore en chauffant en vase clos à 100 degrés un mélange d'acide pyruvique et d'acide chlorhydrique (de Clermont) :

$$2\,C^6H^4O^6 = C^2O^4 + C^{10}H^8O^8\,;$$

9° Conrad a fait la synthèse de l'acide pyrotartrique en attaquant l'éthylacétoacétate de sodium, en solution benzinique, par l'α-bromopropionate d'éthyle; on sépare le bromure de sodium, on achève la réaction au bain-marie; une affusion d'eau sépare une couche huileuse, qui donne à la distillation, entre 257 et 259 degrés, l'*éther β-méthylacétosuccinique*, $(C^4H^4)^2C^{14}H^{10}O^{10}$, qu'on saponifie par une lessive de potasse ; on évapore, on acidule par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther. La solution éthérée, évaporée au bain-marie, jusqu'à ce que l'odeur d'acide acétique ait disparu, abandonne un résidu qu'on neutralise par la baryte ; la solution concentrée, traitée par l'alcool, laisse précipiter du pyrotartrate ou méthylsuccinate de baryum, tandis qu'il reste en solution du β-isobutyrate de baryum ;

10° Kressner a effectué la même synthèse en saponifiant simplement par la potasse l'α-méthylacétosuccinate d'éthyle, obtenu en faisant réagir l'éther méthyliodhydrique sur le dérivé sodique d'éther acétosuccinique.

PRÉPARATION.

On remplit de crème de tartre, jusqu'aux deux tiers, une cornue munie d'un récipient tubulé; en augmentant graduellement la température, il se dégage d'abord des fumées blanches, puis il se condense dans le récipient un liquide brun, accompagné de gouttelettes huileuses. Lorsqu'il ne passe plus rien, on filtre sur un papier mouillé, on évapore au bain-marie et on purifie le dépôt par deux ou trois cristallisations dans l'eau bouillante. L'eau mère, traitée par un peu d'acide nitrique, à une douce chaleur, fournit encore une certaine quantité d'acide pyrotartrique, qu'on purifie comme précédemment (Weniselos).

Millon et Reiset distillent l'acide tartrique, après l'avoir mélangé avec son poids de pierre ponce pulvérisée; on distille lentement à feu nu, dans une cornue spacieuse. Le produit distillé, additionné d'eau et filtré sur un filtre mouillé, est concentré par évaporation. Il reste une masse cristalline, colorée, qu'on exprime dans du papier buvard, imprégné d'alcool, et qu'on achève de purifier par cristallisation dans l'eau. Le rendement est d'environ 7 pour 100 du poids de l'acide tartrique employé (Arppe).

Béchamp conseille de chauffer 400 grammes d'acide tartrique dans une capsule et de maintenir la masse fondue pendant vingt minutes, en élevant vers la fin la température, jusqu'à ce que la matière commence à émettre des vapeurs acides; à ce moment, on ajoute 400 grammes de pierre ponce chaude et pulvérulente; le mélange est coulé dans un mortier métallique, pulvérisé et introduit dans une cornue de verre. En chauffant alors au bain de sable, il passe à la distillation en liquide peu coloré, si l'opération est conduite avec lenteur; il faut huit à neuf heures pour terminer l'opération. On ajoute à ce liquide son volume d'eau, on filtre pour séparer une huile empyreumatique et on concentre au bain-marie. La masse cristalline est ensuite purifiée par cristallisation dans l'alcool à 90 degrés.

Au lieu d'effectuer la purification au moyen du charbon, de l'acide azotique ou de l'alcool, il est plus avantageux d'opérer ainsi qu'il suit : le liquide distillé, additionné de deux fois son volume d'eau, est filtré sur un papier mouillé pour séparer l'huile empyreumatique; en le concentrant au bain-marie, on obtient du premier coup une belle cristallisation. L'eau mère très acide, plus ou moins colorée, renferme encore beaucoup d'acide pyrotartrique; on la sature exactement avec le carbonate sodique, on la concentre et on la précipite par l'alcool; il se précipite du pyrotartrate de sodium, sel qui permet de régénérer l'acide à l'état de pureté (Bourgoin) (1).

Suivant Pelouze, la réaction qui donne naissance à l'acide pyrotartrique est la suivante :

$$2\,C^8H^6O^{12} = 3\,C^2O^4 + 2\,H^2O^2 + C^{10}H^8O^8.$$

(1) *Soc. chim.*, XXVII, 395.

Quant à l'huile empyreumatique, qui se forme toujours dans cette réaction, elle est surtout constituée par l'acétone dipyrotartrique (Bourgoin) (1) :

$$2C^{10}H^8O^8 = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{16}H^{12}O^4.$$

PROPRIÉTÉS.

L'acide pyrotartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe, tronqués sur les arêtes latérales (2). Il fond à 112 degrés ; sa densité est égale à 1,4105 (3). Il se dissout dans 1,5 partie d'eau à 20 degrés (Arppe) ; il est également très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il commence à bouillir vers 180 degrés et se volatilise en se transformant partiellement en anhydride ; chauffé pendant longtemps en vase clos, à une température de 200-210 degrés, il se dédouble lentement en acide butyrique et en acide carbonique, mais la décomposition n'est jamais complète, une partie se changeant en anhydride, caractère qui le distingue de l'acide éthylmalonique (Claus). Suivant Seekamp, ce dédoublement s'opère facilement à la lumière solaire, en présence des sels d'urane.

D'après Lagermarck, lorsqu'on chauffe, à 120 degrés, 10 parties d'acide pyrotartrique avec 24 parties de brome et 10 parties d'eau, on observe la production de bromoxaforme, de bromoforme, d'anhydride bromocitraconique, d'un acide incolore et d'un produit huileux à odeur de goudron. Il ne se forme en réalité, dans ces conditions, que l'anhydride bromocitraconique de Kékulé (Bourgoin) ; on peut admettre qu'il y a d'abord formation d'un dérivé dibromé, peu stable :

$$C^{10}H^8O^8 + 2Br^2 = 2HBr + C^{10}H^6Br^2O^8,$$

lequel perd ensuite une molécule d'acide bromhydrique et une molécule d'eau :

$$C^{10}H^6Br^2O^8 = HBr + H^2O^2 + C^{10}H^3BrO^6.$$

Théoriquement, l'acide pyrotartrique devrait donner avec le brome du tétrabromure d'allylène ou un isomère :

$$C^{10}H^8O^8 + 2Br^2 = 2C^2O^4 + 4HBr + C^6H^4Br^4;$$

mais on n'obtient que du bromhydrate d'éthylène tribromé, lorsqu'on chauffe à 130-132 degrés, pendant trente-six heures, 6,5 parties d'acide avec 10 centimètres cubes de brome et 50 centimètres cubes d'eau (Bourgoin).

L'acide pyrotartrique est charbonné à chaud par l'acide sulfurique, tandis que les acides chlorhydrique, nitrique et acétique le dissolvent sans l'altérer.

Sa dissolution aqueuse concentrée ne trouble pas les eaux de chaux, de baryte et de strontiane ; elle donne avec le sous-acétate de plomb un précipité

(1) Bourgoin, *Acétone dipyrotartrique* (*Soc. chim.*, XXIX, 309).
(2) Rammelsberg, *Pogg. Ann. der Physik*, CVIII, 519.
(3) Schröder, *Deuts. chem. Gesellsch.*, XIII, 1072.

blanc, abondant, caillebotté, insoluble dans l'eau, très soluble dans un excès d'acide ou de réactif; elle ne trouble ni l'acétate neutre, ni l'azotate de plomb. Distillé avec le persulfure de soufre, le pyrotartrate de sodium engendre du méthylthiophène, $C^{10}H^{6}S^{2}$. Distillé avec le perchlorure de phosphore, l'acide pyrotartrique engendre du chlorure de pyrotartryle, $C^{10}H^{6}Cl^{2}O^{4}$ (Hjelt) :

$$C^{10}H^{8}O^{8} + PhCl^{5} = 2\,PhCl^{3}O^{2} + C^{10}H^{6}Cl^{2}O^{4} + 4\,HCl.$$

L'acide pyrotartrique présente vis-à-vis du courant électrique une grande stabilité. La solution saturée se comporte à la manière d'un acide minéral, l'acide sulfurique par exemple, à cela près qu'une très petite quantité d'acide est détruite au pôle positif (Bourgoin).

Réaction fondamentale :

$$C^{10}H^{8}O^{8} = H^{2} + (C^{10}H^{6}O^{6} + O^{2}).$$

Au pôle positif :

$$(C^{10}H^{6}O^{6} + O^{2}) + H^{2}O^{2} = O^{2} + C^{10}H^{8}O^{8}.$$

Une solution, modérement alcaline et concentrée, devrait fournir du propylène :

$$C^{10}H^{6}O^{6} + O^{2} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{6}H^{6};$$

mais on n'obtient au pôle positif qu'un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène (Bourgoin et Reboul) :

$$(C^{10}H^{6}O^{6} + O^{2}) + 6\,O^{2} = 2\,C^{2}O^{4} + 3\,C^{2}O^{2} + 3\,H^{2}O^{2}.$$

Suivant Menchoutkine, l'éthérification des acides succinique et pyrotartrique se fait ainsi qu'il suit :

	Vitesse initiale.	Limite.
Acide succinique	42,94	70,18
— pyrotartrique normal	50,21	73,91
— — ordinaire	42,85	73,52

Cette vitesse surpasse fort peu celle qu'on observe pour les acides monobasiques contenant dans leur molécule la même quantité de carbone. L'influence de l'isomérie est la même pour les acides monobasiques ou polybasiques ; elle s'exerce seulement sur la vitesse initiale, qui est plus grande pour les acides primaires.

PYROTARTRATES.

L'acide pyrotartrique est bibasique et donne avec les métaux deux espèces de sels :

Pyrotartrates neutres....... $C^{10}H^{6}M^{2}O^{8}$.
— acides........ $C^{10}H^{7}MO^{8}$

Il a une grande tendance à former des sels acides cristallisables, alors que les sels neutres cristallisent difficilement. Tous ces composés ont été étudiés par Arppe, Geuther, Riemann, Rammelsberg, Pelouze, Weniselos.

Pyrotartrates d'ammonium.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^{6}(AzH^{4})^{2}O^{8}$, est déliquescent. Il perd de l'ammoniaque à l'évaporation et se convertit en sel acide (Kékulé).

Le *sel acide*, $C^{10}H^{7}(AzH^{4})O^{8}$, se prépare en saturant par l'ammoniaque l'acide pyrotartrique et en ajoutant au soluté une quantité d'acide égale à la première. Il est en beaux prismes appartenant au système monoclinique (Rammelsberg). Comme le précédent, il est très soluble dans l'eau.

Pyrotartrates de potassium.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^{6}K^{2}O^{8}+H^{2}O^{2}$, qui est fort soluble et déliquescent, s'obtient difficilement, à l'état de cristaux feuilletés, par l'évaporation de sa solution à l'étuve.

Le *sel acide*, $C^{10}H^{7}KO^{8}$, s'obtient en neutralisant l'acide pyrotartrique par le carbonate de potassium ; on ajoute ensuite autant d'acide qu'on en a déjà employé. Il se dépose par concentration en prismes rhomboïdaux, incolores, inaltérables à l'air, appartenant au prisme monoclinique (Rammelsberg). Il est très soluble dans l'eau et possède une réaction acide.

Pyrotartrate de sodium.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^{6}Na^{2}O^{8}+6H^{2}O^{2}$, est en lamelles très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ; il s'effleurit à l'air en perdant une partie de son eau de cristallisation (Arppe).

Le *sel acide*, $C^{10}H^{7}NaO^{8}$, se prépare comme le sel de potassium correspondant. Il est sous forme de petits prismes rhomboïdaux, fort solubles dans l'eau, à réaction acide.

Pyrotartrates de baryum.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^{7}Ba^{2}O^{8}+2H^{2}O^{2}$, est une poudre cristalline, composée de petits prismes rhomboïdaux, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel acide* $C^{10}H^{7}BaO^{8}+Aq$, s'obtient en cristaux groupés en étoiles, fort solubles dans l'eau, lorsqu'on sature l'acide pyrotartrique par le carbonate de baryum pur, puis en ajoutant à la liqueur autant d'acide pyrotartrique qu'elle en contient déjà.

Suivant Geuther et Riemann, il peut cristalliser avec trois équivalents d'eau ou avec deux molécules.

Les *pyrotartrates de strontiane* sont des sels hydratés, qui présentent des caractères analogues aux précédents et qui se préparent de la même manière.

Pyrotartrates de calcium.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^{6}Ca^{2}O^{8} + 2\,H^{2}O^{2}$, est peu soluble, car il exige 100 parties d'eau pour se dissoudre. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, cristalline, lorsqu'on mélange une solution de pyrotartrate de potassium avec du chlorure de calcium. Il est très soluble dans les acides acétique, chlorhydrique, nitrique, mais insoluble dans l'alcool.

Le *sel acide*, $C^{10}H^{7}CaO^{8} + 2\,C^{10}H^{8}O^{8} + H^{2}O^{2}$, se prépare en évaporant le sel précédent, dissous dans l'acide pyrotartrique (Arppe).

Pyrotartrates de magnésium.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^{6}Mg^{2}O^{8} + 3\,H^{2}O^{2}$ et $6\,H^{2}O^{2}$, s'obtient en dissolvant de la magnésie blanche dans un soluté pyrotartrique, jusqu'à neutralisation. En évaporant sous la cloche sulfurique, il reste une masse gommeuse, hydratée, très friable, difficilement cristallisable en prismes rhombiques; on obtient ces derniers avec six molécules d'eau, en évaporant seulement jusqu'à consistance sirupeuse, ajoutant quelques gouttes d'eau et abandonnant le tout à l'évaporation spontanée.

Pyrotartrates d'alumine et de glucine.

L'hydrate d'alumine, récemment préparé, se dissout aisément dans l'acide pyrotartrique ; par concentration, il se dépose des cristaux.

Lorsqu'on mélange du chlorure neutre d'aluminium avec du pyrotartrate neutre de sodium, il se précipite un sel ayant pour formule $C^{10}H^{8}O^{8},Al^{2}O^{3}$ (Arppe). Le même sel s'obtient encore sous forme d'une poudre pesante, insoluble dans l'eau, lorsqu'on fait bouillir l'alumine humide avec une quantité d'acide pyrotartrique moindre qu'il n'en faut pour la dissoudre.

Saturé de glucine, l'acide pyrotartrique laisse sous la cloche sulfurique un sel acide, sous forme d'une masse cristalline ayant pour formule :

$$C^{10}H^{7}GlO^{8} + C^{10}H^{8}O^{8}.$$

Ce sel émet à chaud des vapeurs acides et laisse comme résidu un sel neutre, $C^{8}H^{6}Gl^{2}O^{8}$.

Pyrotartrates de zinc et de cadmium.

Le *pyrotartrate neutre de zinc*, $C^{10}H^{6}Zn^{2}O^{8} + 3\,H^{2}O^{2}$, se prépare en dissolvant à chaud du carbonate de zinc dans un soluté d'acide pyrotartrique. La solution, presque neutre, donne à l'évaporation un sirop épais, déposant peu à

peu des grains cristallins qui augmentent par l'addition d'un peu d'eau. Ce sel, qui est très soluble, retient encore une molécule d'eau à 200 degrés.

Le zinc se dissout également dans l'acide pyrotartrique, avec dégagement d'hydrogène; la solution acide précipite par l'alcool une poudre entièrement soluble dans l'eau. Toutefois, il reste à l'état insoluble un *sous-sel* lorsqu'on concentre fortement à chaud la solution acide et qu'on reprend le résidu par l'eau.

Le *pyrotartrate neutre de cadmium*, $C^{10}H^6Cd^2O^8 + 3\,H^2O^2$, ressemble au précédent et se prépare de la même manière. Par concentration, il se dépose en grains cristallins, fort solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, retenant une molécule d'eau à 200 degrés.

Le *sel acide* est une masse visqueuse, susceptible de fournir à la longue des cristaux aiguillés.

Pyrotartrates de cuivre.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^6Cu^2O^8 + 2\,H^2O^2$, s'obtient en précipitant un sel alcalin par les sels de cuivre, et non l'acide libre qui ne fournit aucun précipité. Il est bleu, soluble dans 250 parties d'eau environ, très soluble dans l'ammoniaque et dans les acides. Il retient encore une molécule d'eau à 100 degrés. La solution ammoniacale laisse à l'évaporation une masse bleue, probablement un pyrotartrate de cuprammonium. En évaporant la solution ammoniacale du sel neutre, additionnée d'eau, il se dépose des flocons verdâtres, constituant un *sous-sel* ayant pour formule :

$$C^{10}H^6Cu^2O^8.2\,CuO + 2\,H^2O^2.$$

Pyrotartrates de fer et de manganèse.

L'acide pyrotartrique dissout le fer, en dégageant de l'hydrogène. La dissolution contient un *sel ferreux* qui rougit promptement à l'air ; l'eau et l'alcool en précipitent des flocons rouges.

Le *sel ferrique*, $C^{10}H^8O^8, Fe^2O^3 + 3\,Aq$, est un précipité rouge, visqueux, qu'on obtient avec le perchlorure de fer et le pyrotartrate de sodium. Arppe admet en outre l'existence de deux sous-sels ferriques.

Le *pyrotartrate neutre de manganèse*, $C^{10}H^6Mn^2O^8 + 3\,H^2O^2$, s'obtient en dissolvant à chaud dans l'acide pyrotartrique le carbonate de manganèse. A l'évaporation, il reste une masse gommeuse, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Pyrotartrates de chrome et d'urane.

L'*oxyde de chrome* se dissout notablement dans une solution bouillante d'acide pyrotartrique. Il en résulte une solution verte, acide, abandonnant par concentration des cristaux d'acide libre, tachetés de points verts.

Avec l'*hydrate de chrome bleu*, on obtient à froid un soluté bleu, qui se décolore presque complètement à l'évaporation.

L'acide pyrotartrique aqueux dissout aisément l'hydrate uranique. A l'évaporation, la solution jaune laisse un résidu de même couleur, fort soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, auquel Arppe attribue la formule suivante :

$$2\,C^{10}H^{7}(UO^{2})O^{8}.C^{10}H^{6}(UO^{2})(O^{8} + 2\,H^{2}O^{2}.$$

Pyrotartrate de bismuth.

L'hydrate de bismuth, même récemment préparé, ne se dissout qu'en faible quantité dans l'acide pyrotartrique pour former une solution saturée, qui se trouble à l'ébullition et s'éclaircit de nouveau par le refroidissement.

Elle donne par l'eau un précipité ayant pour formule :

$$2\,C^{10}H^{7}(BiO^{2})O^{8}.C^{10}H^{6}(BiO^{2})^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans la solution pyrotartrique.

Pyrotartrate d'étain.

L'acide pyrotartrique aqueux n'est pas attaqué par l'étain, mais il dissout aisément le protoxyde d'étain. En séparant par filtration un sous-sel jaune insoluble, il reste une solution qui ne se trouble pas par l'eau, mais dans laquelle l'alcool détermine un précipité blanc qui paraît contenir :

$$C^{10}H^{6}Sn^{2}O^{8} + 2\,SnO.$$

Pyrotartrate de plomb.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^{6}Pb^{2}O^{8} + 2\,H^{2}O^{2}$, ne se forme qu'au bout de quelques heures lorsqu'on le prépare par double décomposition. Il se dépose alors en beaux cristaux aciculaires, si la liqueur est acide, et seulement sous forme d'un précipité pulvérulent, dans des solutions neutres. L'eau bouillante en prend une petite quantité qui se dépose par le refroidissement en belles aiguilles, solubles dans le nitrate de plomb. En saturant l'acide par le carbonate de plomb, on obtient le même composé.

Avec le sous-acétate de plomb, il se fait un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'eau, soluble à la fois dans un excès de réactif et dans un excès d'acide.

Les *sels mercureux* et *mercurique* sont également des précipités blancs.

Pyrotartrates de nickel et de cobalt.

Le *pyrotartrate neutre de nickel*, $C^{10}H^6Ni^2O^8 + 2H^2O^2$, se prépare aisément en dissolvant simplement, jusqu'à saturation, de l'hydrate de nickel dans l'acide pyrotartrique ; on évapore et on reprend le résidu par l'alcool. Il reste une poudre verte, cristalline, hydratée, peu soluble dans l'eau, devenant anhydre à 200 degrés.

Le *sel acide*, $C^{10}H^7NiO^8 + C^{10}H^8O^8 + H^2O^2$, prend naissance lorsqu'on abandonne sous la cloche sulfurique une solution d'hydrate dans l'acide pyrotartrique ; il finit par se déposer une masse cristalline, ayant la composition ci-dessus.

Pyrotartrate d'argent.

Équiv... $C^{10}H^6Ag^2O^8$.
Atom... $C^5H^6Ag^2O^4$.

Précipité blanc, caillebotté, qui noircit promptement à la lumière. Il est très peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'ammoniaque, qui l'abandonne à l'évaporation en cristaux microscopiques.

L'*éther diéthylique*, $C^{18}H^{16}O^8 = (C^4H^4)^2 . C^{10}H^8O^8$, bout à 218 degrés. Sa densité à 18°,5 est égale à 1,016 (Malaguti) ; à 15 degrés, elle est de 1,01805, et à 25 degrés de 1,01126 (Perkin).

Le *chlorure*, $C^{10}H^6Cl^2O^4$, est un liquide bouillant à 190-195 degrés, que l'amalgame de sodium, en solution acétique, transforme en anhydride, $C^{10}H^6O^6$.

L'*anhydride pyrotartrique*, $C^{10}H^6O^6$, s'obtient en chauffant l'acide libre à 200 degrés, ou au moyen du chlorure. Il est peu soluble dans l'eau, bout à 244°,9 (corr.) (Lebedew).

Produits de substitution de l'acide pyrotartrique.

On les obtient en fixant les éléments des hydracides sur les acides ita, citra et mésaconiques ; aussi ont-ils été décrits sous les noms d'*acides ita, citra* et *mésachloropyrotartriques*, etc.

ACIDES CHLOROPYROTARTRIQUES.

Équiv... $C^{10}H^7ClO^8$.
Atom... $C^5H^7ClO^4$.

1° *Acide itachloropyrotartrique.*

Il a été préparé par Swarts en chauffant à 130 degrés, pendant trois heures, l'acide itaconique avec le double de son poids d'acide chlorhydrique fumant.

Il cristallise en mamelons blancs, fusibles à 140-145 degrés, perdant vers 150 degrés une molécule d'eau. Bouilli avec les lessives alcalines, l'eau de chaux ou l'eau de baryte, il engendre l'acide *paraconique*, $C^{10}H^{6}O^{8}$; même réaction avec l'oxyde d'argent, qui donne dès la température ordinaire du chlorure d'argent; l'ammoniaque lui enlève également les éléments de l'acide chlorhydrique, avec formation d'acide mésaconique.

L'*éther éthylique*, $(C^{4}H^{4})^{2}.C^{10}H^{7}ClO^{8}$, en atomes :

$$C^{9}H^{15}ClO^{4} = C^{5}H^{5}ClO^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

est un corps bouillant à 250-252 degrés (Swarts).

2° *Acide mésa ou citrachloropyrotartrique.*

Obtenu en chauffant à 140 degrés l'acide mésaconique avec 20 parties d'acide chlorhydrique concentré (Fittig, Schwarts) ; il se forme encore lorsqu'on attaque à froid l'anhydride citraconique par l'acide chlorhydrique fumant.

Il est en cristaux lamellaires, fusibles à 129 degrés, reproduisant à l'ébullition dans l'eau ses deux générateurs; les alcalis bouillants le décomposent en acides carbonique, chlorhydrique et méthacrylique :

$$C^{10}H^{7}ClO^{8} = C^{2}O^{4} + HCl + C^{8}H^{6}O^{4}$$

ACIDES DICHLOROPYROTARTRIQUES.

Équiv... $C^{10}H^{6}Cl^{2}O^{8}$.
Atom ... $C^{5}H^{6}Cl^{2}O^{4}$.

1° *Acide itadichloropyrotartrique.*

Il se forme par addition directe du chlore à l'acide itaconique. Il cristallise dans l'eau en gros et beaux cristaux; sa solution aqueuse se décompose à l'ébullition (Swarts).

2° *Acide citradichloropyrotartrique.*

Obtenu par Swarts en saturant de chlore une solution concentrée d'acide citraconique, exposée aux rayons solaires. A la distillation, il se dédouble en acide chlorhydrique et en anhydride chlorocitraconique; chauffé avec de l'eau, il engendre l'acide chlorocitramalique :

$$C^{10}H^{6}Cl^{2}O^{8} + H^{2}O^{2} = HCl + C^{10}H^{7}ClO^{10}.$$

Les lessives alcalines le décomposent, avec formation d'acides carbonique, chlorhydrique et chlorométhacrylique.

ACIDES BROMOPYROTARTRIQUES.

Équiv... $C^{10}H^7BrO^8$.
Atom... $C^5H^7BrO^4$.

1° *Acide itabromopyrotartrique.*

Il a été obtenu par Swarts, en chauffant à 140 degrés les acides bromhydrique et itaconique; il est préférable de faire réagir à froid l'acide organique sur une dissolution d'acide bromhydrique saturée à zéro (Fittig et Landolt).

Finement pulvérisé, l'acide itaconique ne se dissout pas sensiblement dans la solution bromhydrique; mais, au bout de quelques jours, on observe la formation de cristaux durs, clinorhombiques, brillants, fusibles à 137 degrés. C'est de l'acide itabromopyrotartrique pur. Il est moins soluble dans l'eau que son isomère, l'acide citrabromopyrotartrique, mais il se dissout bien dans l'eau chaude; une ébullition dans l'eau, prolongé pendant six heures, le convertit en acide paraconique, $C^{10}H^6O^8$ (Beer).

L'*éther diéthylique*, $(C^4H^4)^2.C^{10}H^7BrO^8$, en atomes :

$$C^9H^{15}BrO^4 = C^5H^5BrO^4(C^2H^5)^2,$$

s'obtient directement en chauffant à 110 degrés l'acide libre avec l'alcool. Il passe de 270 à 275 degrés.

2° *Acide citrabromopyrotartrique.*

L'acide citraconique et son isomère se dissolvent facilement dans l'acide bromhydrique; en conservant la dissolution dans des vases bien fermés, il se dépose, au bout de quelques jours, de petits cristaux durs, dont la proportion augmente rapidement. Lorsqu'on opère à basse température, les cristaux ne contiennent pas d'acide mésaconique.

L'acide citrabromopyrotartrique, bien débarrassé d'acide bromhydrique sous une cloche contenant de la potasse caustique, se dépose au sein de l'eau sous forme de cristaux clinorhombiques (Arezzuni). Ces cristaux, qui sont plus stables que le dérivé chloré correspondant, ne perdent pas de leur poids à 100 degrés et fondent à 148 degrés; soumis à une ébullition prolongée avec de l'eau, ils se résolvent en acides bromhydrique, carbonique et méthacrylique, dédoublement qui s'effectue rapidement en saturant préalablement l'acide par le carbonate sodique; dans les deux cas, il y a formation d'une petite quantité d'acide mésaconique.

Chauffé à 130 degrés pendant quelques heures, en vase clos, le sel d'argent donne du bromure d'argent, de l'acide carbonique et de l'allylène (Bourgoin).

On remarque, en effet, que le bromocitraconate d'argent contient les éléments de l'acide carbonique, de l'allylène et du bromure d'argent :

$$C^{10}H^4AgBrO^8 = 2C^2O^4 + AgBr + C^6H^4.$$

Lorsqu'on dissout l'anhydride bromocitrapyrotartrique dans l'eau et qu'on sature la solution par l'ammoniaque, le nitrate d'argent donne lieu à un précipité qui disparaît par l'agitation, mais qui devient stable et très abondant sous l'influence d'un excès de réactif; délayé dans l'eau, ce sel s'altère rapidement et noircit à l'ébullition (Bourgoin).

ACIDES DIBROMOPYROTARTRIQUES.

Équiv... $C^{10}H^6Br^2O^8$.
Atom... $C^5H^6Br^2O^4$.

Acide itadibromopyrotartrique.

Il a été préparé par Kékulé en 1861. A 200 grammes d'acide itaconique, on ajoute autant d'eau et 250 grammes de brome, le mélange s'échauffe et la température s'élève jusqu'à 60-70 degrés, l'acide se dissout et le brome disparaît rapidement; par le refroidissement, l'acide bromé se sépare à l'état cristallin, l'évaporation des eaux mères en fournit une nouvelle quantité. Par le refroidissement d'une solution saturée à chaud, il se dépose en croûtes cristallines; à l'évaporation spontanée, il donne des cristaux réguliers, transparents, aisément solubles dans l'alcool et dans l'éther. Traité par l'amalgame de sodium, en solution aqueuse, il se transforme en acide pyrotartrique; à l'ébullition avec les lessives alcalines, il fournit de l'acide aconique, $C^{10}H^4O^8$; avec l'oxyde d'argent, on observe la formation de l'acide itatartrique, $C^{10}H^8O^{12}$. Traité par l'iodure de potassium, il donne du bromure de potassium, de l'iode et de l'acide itaconique (Swarts).

L'*anhydride itadibromopyrotartrique*, $C^{10}H^4Br^2O^6$, prend naissance lorsqu'on ajoute du brome dans une dissolution chloroformique d'anhydride itaconique. Il est en cristaux fusibles à 50 degrés; il fixe les éléments de l'eau pour donner l'acide correspondant. A la distillation, même dans le vide, il se dédouble en acide bromhydrique et en anhydride bromitaconique (Petri).

Acide citradibromopyrotartrique.

Il se forme par la combinaison directe du brome avec l'acide citraconique (Kékulé). Pour le préparer, Krusemark ajoute à 4 parties d'acide citraconique 5 parties de brome et autant d'eau ; la combinaison se fait à froid; on évapore dans le vide et on fait cristalliser le résidu dans un peu d'eau.

Il est en cristaux formés de mamelons microscopiques, incolores, beaucoup

plus solubles dans l'eau que ceux de son isomère, l'acide itadibromopyrotartrique. Il fond à 204 degrés, en se décomposant, et en dégageant des produits gazeux, qui commencent à se manifester vers 194 degrés ; à la distillation sèche, il se dédouble nettement en acide bromhydrique, eau et acide monobromocitraconique :

$$C^{10}H^6Br^2O^8 = HBr + H^2O^2 + C^{10}H^3BrO^6.$$

Ce dédoublement est analogue à celui qu'éprouve l'homologue inférieur, l'acide isodibromosuccinique, à cela près que, dans ce dernier cas, on obtient l'acide hydraté correspondant.

Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. 100 parties d'eau en dissolvent 57,04 parties à 13 degrés.

Chauffé avec une solution étendue de carbonate sodique, il donne naissance, à partir de 60 degrés, à un vif dégagement d'acide carbonique ; on observe alors la formation de bromure de sodium, d'aldéhyde propionique, $C^6H^6O^2$, de bromométhacrylate de sodium, $C^8H^4BrNaO^4$.

Le *sel calcique*, $C^{10}H^4Ca^2Br^2O^8$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau, qu'on obtient en neutralisant l'acide par l'ammoniaque, ajoutant du chlorure de calcium, puis de l'alcool. Le sel se précipite sous forme d'une poudre cristalline dans un soluté concentré, et en cristaux distincts dans des liqueurs étendues. Bouilli avec de l'eau, il dégage de l'acide carbonique et fournit à l'évaporation des cristaux incolores de bromocrotonate de calcium (Kékulé) :

$$C^{10}H^4Ca^2Br^2O^8 = CaBr + C^2O^4 + C^8H^4BrCaO^4.$$

En soumettant à l'ébullition une solution aqueuse d'acide citradibromopyrotartrique, neutralisant par le carbonate sodique et ajoutant un acide minéral à la solution concentrée, l'acide bromocrotonique se dépose par le refroidissement (Kékulé).

L'*anhydride citradibromopyrotartrique*, $C^{10}H^4Br^2O^6$, se prépare en fixant directement le brome sur l'anhydride citraconique ; mais il se dédouble immédiatement en acide bromhydrique et en anhydride bromocitraconique, $C^{10}H^3BrO^6$ (Kékulé).

3° *Acide mésadibromopyrotartrique.*

Le brome ne réagit pas sur l'acide mésaconique à la température ordinaire, mais il s'y combine entre 60 et 80 degrés pour former un produit d'addition, qui est moins soluble dans l'eau que l'acide citradibromopyrotartrique et plus soluble que l'acide itadibromé. A l'évaporation spontanée de sa dissolution, il se dépose en gros mamelons durs, semi-transparents, fusibles à 170 degrés (Fittig). 100 parties d'eau en dissolvent 24,11 parties à 13 degrés. Avec les solutions alcalines, il se comporte comme son isomère, à cela près que l'acide bromométhacrylique est mélangé d'acide isobromométhacrylique, acides qu'on peut

séparer en se fondant sur la différence de solubilité de leurs sels de calcium (Krusemark).

Bouilli avec 5 parties d'eau, il dégage de l'acide carbonique, et on observe la formation d'aldéhyde propionique et d'anhydride bromocitraconique, identique avec celui de Kékulé et aussi avec l'*anhydride bromocitrapyrotartrique* de Bourgoin.

4° *Acide dibromopyrotartrique d'Emmert et de Bischoff.*

Par l'action du brome sur l'acide β-méthyléthényltricarbonique, $C^{12}H^{8}O^{16}$, on obtient un acide monobromopyrotartrique fusible à 203 degrés, un acide monocrotonique bromé fusible à 38 degrés, et un acide dibromopyrotartrique fondant à 127-128 degrés. Il est soluble dans l'eau et commence à se décomposer un peu au-dessus de son point de fusion, vers 130 degrés. Chauffé avec une dissolution argentique d'acide azotique, il donne du bromure d'argent.

ACIDE TRIBROMOPYROTARTRIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{5}BrO^{3\,8}$.
Atom... $C^{5}H^{5}Br^{3}O^{4}$.

Suivant Lagermarck, cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe, en présence de l'eau, vers 120 degrés, une molécule d'acide pyrotartrique avec quatre ou cinq molécules de brome ; on maintient la température à 120 degrés, pendant trois heures, puis on la porte à 150 degrés, jusqu'à ce que la vapeur dans la pointe du tube ait pâli. Il se dégage, à l'ouverture du tube, de l'acide bromhydrique et de l'acide carbonique. Dans ces conditions, il se forme surtout du bromhydrate d'éthylène tribromé ou bibromure d'éthylène bibromé (Bourgoin).

Quoi qu'il en soit, toujours d'après Lagermarck, on peut isoler du produit de la réaction des prismes hexagonaux, fortement acides, non fusibles à 240 degrés, sublimables au-dessus de cette température, sans fondre préalablement.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{3}Br^{3}Ag^{2}O^{8}$, se prépare en neutralisant la solution acide par l'ammoniaque et en précipitant par le nitrate d'argent. Il est insoluble dans l'eau ; séché à 100 degrés, il est anhydre et inaltérable à la lumière.

Le *sel de potassium* est sous forme d'une masse amorphe, vitreuse, soluble dans l'eau.

ACIDE ITA-IODOPYROTARTRIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{7}IO^{8}$.
Atom... $C^{5}H^{7}IO^{4}$.

Obtenu par Swarts en chauffant à 150 degrés l'acide itaconique avec une molécule d'acide iodhydrique. Après purification, il est en cristaux blancs, mame-

lonnés, peu solubles, fusibles à 135 degrés, décomposables à 188 degrés, en perdant de l'iode; le nitrate d'argent le décompose déjà à froid.

Lorsque, pour cette préparation, on emploie un excès d'acide iodhydrique, il se sépare de l'iode et le produit de la réaction est de l'acide pyrotartrique :

$$C^{10}H^{7}IO^{8} + HI = I^{2} + C^{10}H^{8}O^{8}.$$

II

ACIDE PYROTARTRIQUE NORMAL.

Équiv... $C^{10}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{5}H^{8}O^{4} = CO^{2}H.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide propylène-dicarbonique normal, Acide glutarique, Acide triméthylène-dicarbonique.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Il a été obtenu :

1° Par Reboul et par Markownikow, en saponifiant par l'acide chlorhydrique le nitrile correspondant ou *dicyanure de propylène normal* (1876) ;

2° Par Dittmar, en chauffant à 120 degrés, pendant huit heures, l'acide glutanique de Ritthausen avec de l'acide iodhydrique concentré (*acide désoxy-glutanique* de Dittmar) :

$$C^{10}H^{8}O^{10} + 2HI = I^{2} + H^{2}O^{2} + C^{10}H^{8}O^{8};$$

3° Par Limpach et Wislicenus, en faisant réagir le sodium-acéto-acétate d'éthyle sur l'acide β-iodopropionique, ce qui fournit un *éther acétoglutarique*, $2C^{4}H^{4}[C^{4}H^{2}O^{2}(C^{10}H^{8}O^{8})]$, que la potasse caustique transforme par saponification en acide glutarique.

On arrive au même résultat en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'acide glutaconique (Conrad et Guthzeit) (1) :

$$C^{10}H^{6}O^{8} + H^{2} = C^{10}H^{8}O^{8};$$

4° Par Conrad et Guthzeit, en soumettant à l'action de la chaleur l'acide dicarboxyglutarique :

$$C^{14}H^{8}O^{16} = 2C^{2}O^{4} + C^{10}H^{8}O^{8};$$

ou encore en réduisant par l'acide iodhydrique et le phosphore l'acide dioxypropényltricarbonique (Kiliani) (2).

Pour le préparer, on chauffe à 100 degrés, en vase clos, pendant trois ou

(1) Conrad et Guthzeit, *Ann. Chem. und Pharm.*, CCXXII, 257.
(2) Kiliani, *Deuts. chem. Gesell.*, XVIII, 640.

quatre heures, la dicyanhydrine du propylglycol normal avec une fois et demie son volume d'acide chlorhydrique fumant, on évapore au bain-marie et on reprend le résidu par l'alcool absolu pour séparer le chlorure d'ammonium. A l'évaporation, l'alcool laisse un liquide sirupeux, brun, qui cristallise lentement. On le sursature légèrement par la baryte, on enlève l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique et on obtient par concentration un sel barytique cristallin, qui permet de régénérer l'acide à l'état de pureté (Reboul).

L'acide pyrotartrique normal cristallise en gros prismes, appartenant au système monoclinique ; il fond à 96-97 degrés (Reboul), à 97°,5 (Markownikow). Il distille sans altération sensible à 299 degrés (R.), à 302-304 degrés (M.) ; toutefois, on observe la formation de traces d'eau, ce qui indique la production d'un peu d'anhydride.

Il est très soluble dans l'eau, l'éther pur et l'alcool absolu. 1,20 partie d'eau dissout 1 partie d'acide à la température de 14 degrés ; à l'évaporation spontanée, la solution éthérée l'abandonne en belles lamelles, disposées en groupes dendritiques ; les cristaux sont hémièdres et les angles ont pour valeurs :

$$mm' = 118^\circ 46'; \quad mp = 68^\circ 28'; \quad ph^1 = 48^\circ 10'.$$

Ils présentent un clivage très facile, parallèle à h^1 ; par suite de ce clivage ou par hémiédrie, les deux faces m peuvent disparaître et les cristaux présentent un aspect triangulaire ; enfin, le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie et l'un des systèmes d'anneaux se trouve sur la face p (Friedel).

Par son mode de formation, comme par l'ensemble de ses propriétés physiques, l'acide normal se distingue nettement de l'acide ordinaire, ainsi que des acides éthylmalonique et diméthylmalonique ; quelques-uns de ses sels sont caractéristiques, notamment ceux de baryum et de zinc.

Soumis à l'influence du courant, l'acide normal se comporte comme l'acide ordinaire : il ne donne au pôle positif aucun carbure, saturé ou non. Il en est de même de ses solutions alcalines, qui ne fournissent que de l'oxygène, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, ce dernier en petite quantité (Bourgoin et Reboul).

PYROTARTRATES NORMAUX.

Pyrotartrates d'ammonium.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^6(AzH^4)^2O^8$, qui est anhydre, ne peut s'obtenir en évaporant une solution de l'acide neutralisée par l'ammoniaque, car elle perd constamment de l'ammoniaque par concentration, et laisse finalement le sel acide comme résidu. Pour le préparer, on dissout l'acide dans l'alcool absolu, on fait passer rapidement un courant de gaz ammoniac sec, avec la précaution de refroidir ; il se dépose une poudre cristalline blanche, grenue, qu'on sèche rapidement sous la cloche sulfurique.

Le *sel acide*, $C^{10}H^7(AzH^4)O^8$, s'obtient en ajoutant à un soluté neutre une

quantité d'acide égale à celle qu'il contenait déjà. Il se dépose par concentration des cristaux volumineux, très solubles, non déliquescents, appartenant au système orthorhombique (Reboul).

Pyrotartrates de potassium.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^6K^2O^8 + H^2O^2$, se prépare en neutralisant une solution de l'acide par le carbonate de potassium.

Il reste à l'évaporation un sirop épais qu'on abandonne dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il se dépose des mamelons vermiculés, déliquescents, qui grimpent contre les parois du vase.

Le *sel acide*, $C^{10}H^7KO^8$, s'obtient en ajoutant à la solution neutralisée autant d'acide qu'on en a déjà employé. Par concentration au bain-marie, il se fait une belle cristallisation, formée de lamelles incolores, très solubles, non déliquescentes, anhydres et inaltérables à l'air.

Pyrotartrates de sodium.

Le *sel sodique neutre*, $C^{10}H^6Na^2O^8 + Aq$, s'obtient en neutralisant exactement l'acide normal par le carbonate de sodium ; on évapore jusqu'à pellicule et on abandonne sous la cloche sulfurique un liquide, qui prend bientôt la consistance d'un sirop épais, au sein duquel se développent des lamelles mal définies, blanchissant et s'effleurissant au fur et à mesure de leur formation ; desséchées à 145 degrés, elles sont anhydres, donnent avec l'eau un soluté précipitable par l'alcool sous forme d'une masse blanche, volumineuse.

Le *sel acide*, $C^{10}H^7NaO^8 + 2H^2O^2$, préparé comme le sel correspondant de potassium, se dépose par concentration sous forme de cristaux prismatiques, allongés, s'effleurissant à l'air. Séché à 150 degrés, il retient encore quatre équivalents d'eau ; sa solution aqueuse est précipitée par l'alcool.

Pyrotartrates de baryum.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^6Ba^2O^8 + 5H^2O^2$, cristallise en belles lamelles, soyeuses, rayonnées, octogonales, paraissant appartenir au système orthorhombique. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que son isomère, le pyrotartrate neutre ordinaire, qui ne contient d'ailleurs que deux molécules d'eau. Les cristaux sont des lames biréfringentes à deux axes, dont l'un des axes optiques est peu éloigné d'une normale au plan des axes (Friedel). La solution aqueuse donne par l'alcool un précipité à cinq molécules d'eau ; par le nitrate d'argent, un précipité blanc, ayant pour formule $C^{10}H^6Ag^2O^8$.

C'est un des sels caractéristiques de l'acide normal ; il peut se déposer en aiguilles d'une solution convenablement concentrée, perdant leur eau de cristallisation au-dessus de 100 degrés.

Pyrotartrate de calcium.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^{6}Ca^{2}O^{8} + 4\,H^{2}O^{2}$, se prépare facilement en saturant l'acide normal par le carbonate de calcium.

Suivant qu'on le fait cristalliser à chaud ou à froid, il fournit des lamelles ou des prismes indéterminés, solubles dans 1,7 partie d'eau à 16 degrés.

Pyrotartrate de magnésium.

Équiv... $C^{16}H^{6}Mg^{2}O^{8} + 3\,H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{5}H^{6}MgO^{4} + 3\,H^{2}O$.

On fait bouillir une solution d'acide pyrotartrique normal avec un excès de magnésie libre ou carbonatée, on filtre, on concentre et on fait cristalliser à la température ordinaire. Il se sépare des cristaux d'un magma possédant la même composition.

Pyrotartrate de zinc.

C'est un sel anhydre, ayant pour formule :

$$C^{10}H^{6}Zn^{2}O^{8}.$$

Il est en aiguilles fines, peu solubles dans l'eau ; toutefois, une solution, riche en chlorure de zinc, ne précipite pas une solution d'un pyrotartrate alcalin, même assez concentrée ; mais par l'agitation, ou à chaud, il se forme rapidement d'abondantes aiguilles incolores (R.). 1 partie de sel exige pour se dissoudre 102 parties d'eau à 18 degrés, et cette solution, à chaud, donne naissance à un précipité granuleux, formé d'aiguilles microscopiques, caractéristiques (M.).

Pyrotartrate de cuivre.

Équiv... $C^{10}H^{6}Cu^{2}O^{8} + Aq$.
Atom... $2\,C^{5}H^{6}CuO^{4} + H^{2}O^{2}$.

Sel d'un vert magnifique, comparable au vert de Schweinfurt. Il est en aiguilles microscopiques, groupées en mamelons fort peu solubles dans l'eau, même à chaud. On l'obtient par double décomposition lorsqu'on ajoute du sulfate de cuivre dans une solution de pyrotartrate neutre alcalin. Le précipité es très soluble dans un excès de réactif, plus difficilement dans un excès de pyrotartrate sodique. Il perd son eau de cristallisation et devient anhydre à 150 degrés.

Pyrotartrate de plomb.

Le nitrate de plomb précipite abondamment une solution concentrée de pyrotartrate sodique ; en dissolvant ce précipité, dans un excès du sel alcalin, la liqueur se trouble peu à peu et laisse déposer un abondant magma cristallin, blanc et lourd, fort peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, un peu mieux dans le nitrate de plomb, paraissant avoir pour formule :

$$C^{10}H^{6}Pb^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

Pyrotartrate d'argent.

Sel anhydre, qu'on prépare par double décomposition avec le nitrate d'argent et le pyrotartrate de soude. Préparé à froid avec des dissolutions concentrées, il se présente sous forme d'une masse un peu poisseuse, prenant à l'ébullition un aspect soyeux et cristallin. La liqueur, filtrée bouillante, laisse déposer de fines aiguilles feutrées, noircissant rapidement à la lumière, ayant pour formule :

$$C^{10}H^{6}Ag^{2}O^{8}.$$

ANHYDRIDE PYROTARTRIQUE NORMAL.

Équiv... $C^{10}H^{6}O^{6}$.
Atom... $C^{5}H^{6}O^{3}$.

Il se forme, en petite quantité, dans la distillation de l'acide normal, mais la séparation est impossible ; on n'obtient pas un meilleur résultat en répétant l'opération en présence de l'acide phosphorique anhydre. Il faut faire réagir sur le sel d'argent une solution éthérée de chlorure d'acétyle ; l'attaque, qui commence à froid, s'accélère sous l'influence de la chaleur. Après le départ du véhicule, il reste un liquide fortement acide, qui passe de 250 à 287 degrés. Les dernières portions qui distillent sont constituées par l'anhydride pyrotartrique normal, presque pur ; on achève leur purification en les faisant cristalliser dans l'éther chaud. Même après dessiccation sous la cloche sulfurique, ils retiennent opiniâtrément soit un peu d'éther, soit des traces d'anhydride acétique, corps qui prend naissance simultanément :

$$C^{8}H^{6}Ag^{2}O^{8} + 2C^{4}H^{3}ClO^{2} = 2AgCl + C^{4}H^{2}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4}) + C^{8}H^{6}O^{6}.$$

Après purification, il se présente sous forme d'aiguilles fines, incolores, difficilement solubles dans l'éther, aisément dans l'alcool bouillant, ainsi que dans le chlorure acétique ; l'eau froide le dissout un peu et le transforme dans son générateur, lentement à froid, rapidement à chaud. Il fond à 56-57 degrés, bout à 282-285 degrés, en se décomposant partiellement. Bref, il présente dans ses propriétés beaucoup d'analogies avec l'anhydride succinique (Markownikow).

CHLORURE PYROTARTRIQUE NORMAL.

Équiv... $C^{10}H^6Cl^2O^4$.
Atom... $C^5H^6Cl^2O^2 = COCl,CH^2.CH^2.CH^2.COCl$.

On fait réagir deux molécules de perchlorure de phosphore sur une molécule d'acide pyrotartrique :

$$C^{10}H^8O^8 + 2PhCl^5 = 2PhCl^3O^2 + 2HCl + C^{10}H^6Cl^2O^4.$$

Liquide lourd, doué d'une odeur irritante, bouillant à 216-218 degrés, en s'altérant partiellement ; il est peu stable, car il brunit peu à peu, même en tubes scellés. L'eau le dédouble lentement à froid, rapidement à chaud, en acide chlorhydrique et pyrotartrique :

$$C^{10}H^6ClO^4 + 2H^2O^2 = 2HCl + C^{10}H^8O^8.$$

Il en est de même lorsqu'on l'abandonne à l'air humide : du jour au lendemain, il se convertit en acide pyrotartrique cristallisé (Reboul).

ÉTHER DIÉTHYLIQUE NORMAL.

Équiv... $2(C^4H^4).C^{10}H^8O^8$.
Atom... $CO^2C^2H^5.CH^2.CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5$.

On sature de gaz chlorhydrique une solution d'acide normal dans l'alcool absolu ; on peut aussi décomposer par l'alcool le chlorure pyrotartrique.

Dans le premier cas, on distille pour enlever l'excès d'acide, l'eau et l'alcool ; le thermomètre monte rapidement et on recueille ce qui passe de 240 à 265 degrés, mélange d'éther diéthylique et d'acide non éthérifié, qu'on fait digérer sur du carbonate de potasse sec. On sépare le liquide surnageant et on le distille, de manière à recueillir le produit qui bout à 230-235 degrés (non corr.); une seconde distillation fournit un liquide parfaitement pur. C'est un liquide incolore, à odeur assez désagréable, ayant pour densité 1,025 à 21 degrés, bouillant sans décomposition à 236°,5-237 degrés (corr.). Il se dissout à peine dans l'eau, facilement dans l'alcool (Reboul).

ACIDE DIBROMOPYROTARTRIQUE NORMAL.

Équiv... $C^{10}H^6Br^2O^8$.
Atom... $C^5H^6Br^2O^4$.

Lorsqu'on fait réagir le brome sur l'acide pyrotartrique normal, la réaction varie avec la température et avec la proportion d'eau en présence de laquelle on

opère. En chauffant en vase clos pendant deux heures, vers 145 degrés, le mélange suivant :

Acide pyrotartrique...........	8gr,5,
Brome pur...................	21 grammes,
Eau.........................	10 centimètres cubes,

il se dégage à l'ouverture des tubes de l'acide bromhydrique, accompagné d'un mélange à volumes sensiblement égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; ce dernier disparaît si on chauffe seulement à 118-120 degrés, mais il faut environ neuf heures de chauffe pour que tout le brome entre en combinaison. Par le refroidissement, il se dépose de l'acide bibromosuccinique, $C^8H^4Br^2O^8$. On obtient au contraire de l'acide dibromopyrotartrique, accompagné d'acide succinique bibromé, lorsqu'on chauffe en vase clos, à 100 degrés, pendant quatre-vingt-dix heures environ, le mélange suivant :

Acide pyrotartrique normal....	7gr,2.
Brome pur...................	18 grammes.
Eau.........................	15 centimètres cubes.

Par le refroidissement, il se dépose un peu d'acide bibromosuccinique et une petite quantité d'un liquide oléagineux, qui est de l'hydrure d'éthylène tétrabromé, corps qui cristallise dans l'éther alcoolisé en beaux cristaux fusibles à 54-55 degrés (Bourgoin). En évaporant le liquide aqueux au bain-marie, puis dans le vide, en présence de la potasse caustique, il s'épaissit peu à peu et laisse déposer lentement de petits mamelons groupés en choux-fleurs ; on reprend par un peu d'eau froide, pour laisser de côté un peu d'acide dibromosuccinique; à l'évaporation sous la cloche sulfurique, on obtient des cristaux mous, fusibles à 101-102 degrés, constituant de l'acide dibromopyrotartrique ne retenant plus que des traces d'acide succinique bibromé (Bourgoin et Reboul).

III

ACIDE DIMÉTHYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^8 = C^6H^2(C^2H^3)^2O^8$.
Atom... $C^5H^8O^4 = (CH^3)^2.C(CO^2H)^2$

SYN. — *Acide β-isopyrotartrique.*

PRÉPARATION. — SELS.

Il a été obtenu synthétiquement en 1876 par Markownikow en saponifiant par l'acide chlorhydrique fumant l'acide α-cyano-isobutyrique ou nitrile correspondant :

$$C^8H^7(C^2Az)O^4 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{10}H^8O^8.$$

Thorne traite l'éther méthylmalonique par l'alcoolate de sodium et l'éther méthyliodhydrique (1).

Conrad et Guthzeit décomposent l'acide diméthylbarbiturique au moyen d'une lessive de potasse concentrée :

$$C^8H^2(C^2H^3)^2Az^2O^6 + 3H^2O^2 = 2AzH^3 + C^2O^4 + C^{10}H^8O^8,$$

réaction comparable à l'hydratation par les alcalis de l'acide barbiturique, qui donne de l'acide malonique :

$$C^8H^4Az^2O^6 + 3H^2O^2 = 2AzH^3 + C^6H^4O^8.$$

L'acide diméthylmalonique prend naissance dans l'oxydation de l'*acide mésitylique*, $C^{16}H^{13}AzO^6$, par le permanganate de potassium en solution acide ; ou encore dans l'oxydation par l'acide nitrique de l'*acide mésitonique :*

$$C^{14}H^{12}O^6 + 7O^2 = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{10}H^8O^8.$$

L'acide diméthylmalonique est sous forme de cristaux prismatiques à quatre pans, sublimables vers 120 degrés ; il fond vers 185 degrés, température à laquelle il perd de l'acide carbonique pour reproduire son générateur, l'acide isobutyrique :

$$C^{10}H^8O^8 = C^2O^4 + C^8H^8O^4.$$

Il est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau et dans l'éther.

Le *sel de zinc*, $C^{10}H^6Zn^2O^8 + H^2O^2$, est en prismes pyramidaux, appartenant au système monoclinique ; 1 partie de ce sel exige 147 parties d'eau pour se dissoudre, à la température de 24 degrés (Thorne).

Le *sel de plomb* $C^{10}H^6Pb^2O^8 + Aq$, est un précipité pulvérulent, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^6Ag^2O^8$, cristallise en fines aiguilles, insolubles dans l'eau.

L'*éther diéthylique*, $(2C^4H^4)\ C^{10}H^8O^8$, en atomes :

$$C^9H^{16}O^4 = C^5H^6O^4(C^2H^5)^2,$$

est un liquide bouillant à 194°,5, ayant pour densité 0,9965 (Thorne). Suivant Perkin, il bout à 196°,2-196°,7 ; sa densité à 15 degrés est de 1,00153 et de 0,99356 à 25 degrés.

(1) Thorne, *Journ. of the chem. Soc. of London*, XXXIX, 543.

IV

ACDIE ÉTHYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^8O^8 = C^6H^3(C^4H^5)O^8$.
Atom... $C^5H^8O^4 = CH^3\,CH^2.CH(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide α-isopyrotartrique.*

PRÉPARATION. — SELS.

Wislicenus a démontré, en 1869, que, dans la décomposition de l'acide cyanobutyrique brut par la potasse, il se produit un acide dont le sel de plomb est insoluble; que ce dernier, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit une masse sirupeuse, en partie cristallisable. L'acide cristallisé fut considéré comme de l'acide pyrotartrique ordinaire; quant à l'acide sirupeux, il donne un sel plombique qui fut considéré comme un éthylmalonate. Des recherches ultérieures, faites en commun par Wislicenus et Ureck, ont démontré que la partie cristallisable est également de l'acide éthylmalonique, car elle engendre à la distillation de l'acide carbonique et de l'acide butyrique, alors que, dans ces conditions, l'acide ordinaire se dédouble en eau et en anhydride.

Tupolew est arrivé au même résultat en prenant pour point de départ l'éther bromobutyrique. On le transforme en acide cyanobutyrique au moyen d'une solution aqueuse de cyanure de potassium; après neutralisation par l'acide sulfurique, l'éther dissout un corps qu'il abandonne à l'évaporation sous forme d'un sirop; en saponifiant ce dernier par la potasse bouillante et neutralisant par l'acide sulfurique, l'éther enlève à la liqueur de l'acide éthylmalonique.

Markownikow traite l'éther butyrique monobromé par le cyanure double de mercure et de potassium, suivant la méthode de Butlerow, chauffe ensuite le nitrile obtenu avec l'acide chlorhydrique fumant.

Conrad saponifie l'éther monoéthylmalonique, obtenu en traitant par l'iodure d'éthyle une solution d'éther malonique dans l'alcool absolu.

L'acide éthylmalonique se présente sous forme d'un agrégat pulvérulent, qui se transforme avec le temps en cristaux prismatiques, fusibles à 111°,5; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il ressemble beaucoup à l'acide pyrotartrique ordinaire, mais il s'en différencie ici nettement par la propriété de se dédoubler vers 160 degrés en acides carbonique et butyrique; sa solution aqueuse, surtout en présence des acides, se comporte de la même manière à l'évaporation; enfin, les éthylmalonates alcalins ne précipitent pas par les protosels de fer.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^6Ca^2O^8 + H^2O^2$, est peu soluble dans l'eau (Turpolew).

Le *sel de baryum* cristallise en petits prismes anhydres (T.).

Le *sel de zinc*, $C^{10}H^6Zn^2O^8 + 3\,H^2O^2$, est en petites tables hexagonales, allongées, se déposant par le refroidissement d'une solution bouillante. Il retient

encore un équivalent d'eau à 150 degrés (Ureck et Wislicenus). Suivant Markownikow, il contient cinq équivalents d'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{10}H^6Cu^2O^8 + 3H^2O^2$, est en tables d'un bleu verdâtre, retenant un équivalent d'eau à 150 degrés (U. et W.). Il est peu soluble (T.).

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^6Pb^2O^8$, est un précipité pulvérulent, anhydre, qui devient peu à peu cristallin (U. et W.).

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, anhydre, fort peu soluble dans l'eau.

L'*éther diéthylique*, $(2\,C^4H^4).C^{10}H^8O^8$, en atomes :

$$C^9H^{16}O^4 = C^5H^6O^4(C^2H^5)^2,$$

qui se prépare au moyen du sel d'argent et de l'iodure d'éthyle, bout à 199-201 degrés (M.), à 207 degrés (C.). Sa densité à 15 degrés est de 1,008.

ACIDES BROMÉTHYLMALONIQUES.

Équiv... $C^{10}H^7BrO^8$.
Atom... $C^5H^7BrO^4$.

1° *Acide* γ.

$(CH^2Br.CH^2.CH(CO^2H)^2)$.

Obtenu par Fittig et Röder en faisant réagir une solution concentrée d'acide bromhydrique sur l'acide vinaconique ou éthylène-malonique :

$$C^{10}H^6O^8 + HBr = C^{10}H^7BrO^8.$$

Il se dépose dans le chloroforme en agrégations mamelonnées, fusibles à 116 degrés, solubles dans l'eau, mais en se décomposant pour former un acide incristallisable, l'*acide butyrolactone-carbonique*, dont le sel de baryum est très soluble dans l'eau. Sous l'influence d'un excès de baryte bouillante, on obtient l'oxéthylmalonate de baryum, $C^{10}H^6Ba^2O^{10}$, qui se dépose en cristaux feuilletés avec trois équivalents d'eau, après une forte concentration. L'acide libre, *acide éthyltartronique*, $C^{10}H^8O^{10}$, donne un sel d'argent, $C^{10}H^6Ag^2O^{10}$, qui cristallise dans l'eau bouillante.

2° *Acide* β.

$CH^3.CHBr.CH(CO^2H)^2$ (?).

Suivant Claus et Wasowicz, l'addition de l'acide bromhydrique à l'acide crotaconique engendre un acide bromopyrotartrique différent de ceux que fournissent ses isomères. Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, soyeuses, fusibles à 141 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES PYROTARTRIQUES.

ANSCHÜTZ et GILLET. — Transformation de l'acide mésitonique en acide diméthylmalonique *Soc. chim.*, I, 739 (1889).

ARPPE. — Pyrotartrate d'ammoniaque et bipyrotartramide. *Soc. chim.*, XLII, 242, 243.

BARBIERI et SCHMIDT. — Acide glutamique dans les semences des Cucurbitacées. *Soc. chim.*, XXVIII, 271.

BARTH et HLASIWETZ. — Décomposition des résines par la potasse caustique. *Soc. chim.*, VI, 336; *Ann. chim. et phys.* [4], VIII, 495.

BÉCHAMP. — Préparation de l'acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, XIV, 253.

BEER. — Action de l'eau sur l'acide itabromopyrotartrique. *Soc. chim.*, XL, 126.

BISCHOFF et EMMERT. — Acides tri et pentabasiques de la série grasse. *Soc. chim.*, XXXVIII, 205.

BÖTTINGER. — Transformation de l'acide urique en acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, XXII, 555; de l'acide pyruvique en anhydride pyrotartrique, *ibid.*, 555.

BOURGOIN. — Transformation de l'acide pyrotartrique ordinaire en bromhydrate d'éthylène tribromé. *Soc. chim.*, XXVII, 295. Préparation de l'acide pyrotartrique, *ibid.*, 395. Action du brome, *ibid.*, 396; XXVIII, 98. Électrolyse de l'acide pyrotartrique. *Compt. rend.*, LXXXIV, 1237.

— Formation de l'allylène aux dépens de l'anhydride bromocitrapyrotartrique. *Soc. chim.*, XXVIII, 459.

BOURGOIN et REBOUL. — Transformation de l'acide pyrotartrique normal en acides dibromopyrotartrique et dibromosuccinique. *Soc. chim.*, XXVII, 348.

— Électrolyse de l'acide pyrotartrique normal. *Soc. chim.*, XXVIII, 51.

CLAUS. — Action du cyanure de potassium sur le cyanure d'allyle. *Soc. chim.*, XVIII, 323.

— Action de la chaleur sur l'acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, XXIV, 297.

CLAUS et WASOWICZ. — Acides crotaconique et brométhylmalonique. *Soc. chim.*, XXIX, 129.

CLERMONT. — Transformation de l'acide pyruvique en acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, XIX, 104.

CONRAD. — Synthèse de l'acide pyrotartrique ou méthylsuccinique. *Soc. chim.*, XXXIII, 70; XXXV, 240; XXX, 268.

CONRAD et GUTHZEIT. — Acide diméthylmalonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 673.

DITTMAR. — Réduction de l'acide glutanique par l'acide iodhydrique: acide désoxyglutanique. *Soc. chim.*, XVIII, 242.

FITTIG. — Acides non saturés. *Soc. chim.*, XXXVIII, 85; XL, 122.

FOURCROY et VAUQUELIN. — Acide tartreux et sur l'acide qu'il fournit à la distillation sèche. *Ann. chim. et phys.*, LXIV, 42.

GEHLEN. — Sur l'acide pyrotartreux. *Ann. et chim. phys.*, LX, 78 (1806).

GEUTHER et REIMANN. — Action de l'acide chlorhydrique sur les acides tartrique et paratartrique. Pyrotartrates. *Soc. chim.*, XII, 291.

GOBEL. — Acide pyrotartrique. *News Journ. der Pharm. Trammsdorf*, X, 1, 26.

GOTTLIEB. — Sur l'acide monochlorocitraconique. *Soc. chim.*, XVII, 57; XXI, 452.

HENRY. — Fusibilité dans la série oxalique. *Soc. chim.*, XLIII, 616. Nitrile pyrotartrique normal, *ibid.*, 617.

HJELT. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, XLII, 404.

KÉKULÉ. — Sur quelques cas d'isomérie : dérivés bromés. *Bull. Soc. chim.*, V, 34 (1863). Anhydride citraconique bromé, *ibid.*, 35.

— Action du brome sur l'acide itaconique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXV, 117.

KRESSNER. — Synthèse de l'acide pyrotartrique par l'α-méthylacétosuccinate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXXI, 509.

KRUSEMARK. — Produits d'addition des acides citraconique et mésaconique. *Soc. chim.*, XXXVI, 367.

LAGERMARCK. — Action du brome sur l'acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, XIV, 253. Acide tribromé, *ibid.*, 255.

LEBEDEFF. — Identité de l'acide pyrotartrique, dérivé de l'acide tartrique et de l'acide synthétique de Maxwell Simpson. *Soc. chim.*, XXV, 293, 394.

LECANU et SEBAT. — Séparation du fer et du manganèse. *Journ. pharm. et chim.*, IX, 90.
LIEBERMANN. — Distillation de l'acide tartrique. *Soc. chim.*, XXXVII,, 554.
LIMPACH et WISLICENUS. — Synthèse des acides glutarique et méthylglutanique, à l'aide de l'éther acéto-acétique. *Soc. chim.*, XXXI, 506.
MARKOWNIKOW. — Acide isopyrotartrique ou diméthylmalonique. *Soc. chim.*, XXI, 417. Identité de l'acide normal avec l'acide glutarique, *ibid.*, XXVII, 266. Acide pyrotartrique isomère, *ibid.*, 366. Anhydride pyrotartrique normal, *ibid.*, XXVIII, 349.
MENCHOUKINE. — Vitesse d'éthérification. *Soc. chim.*, XXXVII, 313.
MILLON et REISET. — Préparation de l'acide pyrotartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], VIII, 288.
MOLDENHAUER. — Transformation de l'acide glycérique en acide pyrotartrique. *Ann. chim. et phys.* [4], III, 459.
PASTEUR. — L'acide pyrotartrique est inactif. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXI, 92.
PELOUZE. — Étude sur les corps pyrogénés. *Ann. chim. et phys.*, LVI, 297.
PETRI. — Acides itra-, citra- et mésaconiques. *Soc. chim.*, XXXVII, 59.
REBOUL. — Acide pyrotartrique normal. *Soc. chim.*, XXV, 387. Sels, *ibid.*, 388; XXVII, 25. *Ann. chim. et phys.* [5], XIV, 501.
RITTHAUSEN. — Acide glutarique, dérivé de l'acide glutanique. *Soc. chim.*, X, 303.
RÖBER. — Acides vinylmalonique et bromométhylmalonique. *Soc. chim.*, XLV, 387.
ROSE. — Découverte de l'acide pyrotartrique. *Journ. für Chem. und Phys. von Gehlen*, III, 598.
SEEKAMP. — Décomposition de l'acide pyrotartrique par les sels d'urane. *Soc. chim.*, IV, 132.
SCRILLER. — Acide anilidopyrotartrique. *Soc. chim.*, XLVI, 88.
SIMPSON (Maxwel). — Synthèse de l'acide pyrotartrique. *Rép. de chimie pure*, IV, 181 (1862).
SWARTS. — Dérivés de substitution de l'acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, IV, 374. Dérivés de l'acide itaconique, *ibid.*, IX, 317.
TUPOLEW. — Acide éthylmalonique. *Soc. chim.*, XXII, 186.
URECK et WISLICENUS. — Recherches synthétiques sur les acidesbi basiques. *Soc. chim.*, XIX, 306.
WENISELOS. — Distillation de la crème de tartre. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XV, 148.
WICHELHAUS. — Transformation de l'acide pyruvique en acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, XII, 279.
WISLICENUS. — Transformation de l'acide β-cyanobutyrique en acide pyrotartrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXV, 93.

V

ACIDES $C^{12}H^{10}O^{8}$.

I

ACIDE ADIPIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{10}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{4} = CO^{2}H.(CH^{2})^{4}.CO^{2}H$.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide adipique, découvert par Laurent en 1839, se rencontre dans les produits qui résultent de l'oxydation par l'acide nitrique de diverses matières, notamment le suif, l'axonge, la cire, l'acide oléique, le blanc de baleine. Il prend également naissance :

1° Dans l'oxydation par l'acide nitrique de l'acide sébacique. Laurent admet que ce dernier se forme d'abord lorsqu'on prend pour point de départ les corps gras, comme le suif;

2° En chauffant en tubes clos, à 140-150 degrés, l'acide saccharique avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. On fait bouillir le produit de la réaction avec du carbonate de plomb et on épuise par l'éther le liquide filtré (de la Motte). L'acide mucique donne le même résultat (Crum-Brown) :

$$C^{12}H^{10}O^{16} + 8\,HI = I^{2} + 4\,H^{2}O^{2} + C^{12}H^{10}O^{8};$$

3° En réduisant l'acide muconique à chaud par l'amalgame de sodium. Après une action suffisamment prolongée, on décante la solution, on l'acidule par l'acide sulfurique et on l'agite avec l'éther, véhicule qui s'empare de l'acide muconique (Marquardt) :

$$C^{12}H^{6}O^{8} + 2\,H^{2} = C^{12}H^{10}O^{8};$$

4° Lorsqu'on oxyde le camphrène par l'acide chromique, en présence de l'acide sulfurique, ou simplement encore en oxydant le même corps par l'acide azotique, ou encore le phorone par l'acide chromique (Kachler); dans tous les cas, on observe la production simultanée d'acide acétique;

5° Lorsqu'on fait réagir l'argent pulvérulent sur l'acide β-iodopropionique dérivé de l'acide glycérique (Wislicenus) :

$$2C^{6}H^{5}IO^{4} + Ag^{2} = 2\,AgI + C^{12}H^{10}O^{8}.$$

On fond l'acide iodé dans un ballon avec la poudre d'argent, à une température de 120 degrés, qu'on porte graduellement à 150-160 degrés; épuisée par

l'eau bouillante, la masse refroidie abandonne d'abord à l'évaporation un produit résineux, puis des croûtes cristallines, fusibles à 148-149 degrés, commençant à se sublimer à cette température, et présentant les autres caractères de l'acide adipique.

Pour préparer l'acide adipique, on fait bouillir dans une grande cornue, munie d'un récipient, du suif ordinaire avec de l'acide nitrique du commerce, acide qu'on renouvelle de temps à autre, en prenant soin de cohober le produit distillé. Lorsque toute la matière grasse est dissoute et que des cristaux apparaissent dans le liquide refroidi, on concentre celui-ci au bain-marie, jusqu'à ce qu'il se forme une belle cristallisation. On jette les cristaux sur un filtre, on les lave à l'acide nitrique concentré, à l'acide étendu, puis à l'eau froide, et on achève la purification par une cristallisation dans l'eau bouillante (Malaguti).

Arppe fait bouillir l'acide sébacique avec de l'acide azotique, jusqu'à ce que le mélange acide se dissolve aisément dans l'eau ; l'excès de réactif est enlevé par évaporation et on procède à des cristallisations successives pour éliminer l'acide succinique, qui est le plus soluble. On fond le résidu, on le pulvérise et on l'épuise par l'éther qui dissout l'acide adipique, en abandonnant d'abord un peu d'acide succinique (Arppe).

Hell et Dieterle oxydent l'huile de ricin par l'acide azotique, enlèvent les acides étrangers, notamment l'acide subérique, en mettant à profit sa plus grande solubilité dans l'éther et sa plus faible solubilité dans l'eau.

PROPRIÉTÉS.

L'acide adipique cristallise en lamelles ou en aiguilles, fusibles à 148-149 degrés ; lorsqu'il n'est pas tout à fait pur, on l'obtient parfois en tubercules rayonnés, agglomérés, souvent hémisphériques. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool et l'éther le dissolvent également, surtout à chaud. Suivant Dieterle et Hell, 100 parties d'eau à 15 degrés n'en prennent que 1,44, et 100 parties d'éther 0,605 à la même température. On peut le distiller et le sublimer sous forme de barbes de plumes. Il est très stable, car on peut le faire cristalliser dans l'acide azotique.

Fondu avec la potasse caustique, il dégage de l'hydrogène sans se colorer et fournit finalement un sel, d'où l'acide sulfurique expulse un acide volatil, qui possède l'odeur de la sueur (Gerhardt).

Adipates.

L'acide adipique donne avec les bases des sels qui sont généralement moins solubles à chaud qu'à froid. Ils ont été étudiés par Arppe, Hell et Dieterle.

L'*adipate d'ammonium*, $C^{12}H^{8}(AzH^{4})^{2}O^{8}$, cristallise en lamelles soyeuses ou en aiguilles. 100 parties d'eau à 14 degrés en prennent 39,97 (H. et D.).

A 100 degrés, il y a dégagement d'ammoniaque; au-dessus de 120 degrés, l'acide est mis en liberté. Le sel neutre ne donne pas de précipité avec les réactifs suivants : chlorure de baryum, de strontium et de calcium; sulfates de manganèse, de nickel et de cadmium; azotates de cuivre et de plomb; il précipite par le perchlorure de fer en rouge pâle briqueté.

Le *sel de sodium*, $C^{12}H^{8}Na^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est une masse cristalline, qui se présente en lamelles nacrées lorsqu'elle ne retient qu'un équivalent d'eau (A.). 100 parties à 14 degrés en disolvent 58,49 et seulement 57,29 à 100 degrés (H. et D.).

Le *sel de potassium*, $C^{12}H^{8}K^{2}O^{8}$, desséché sous la cloche sulfurique, est un corps graniliforme, déliquescent, dont 100 parties d'eau dissolvent 65,12 à 15 degrés (H. et D.). Le *sel double :*

$$C^{12}H^{8}K^{2}O^{8} + C^{12}H^{9}KO^{8},$$

se présente sous forme de fines aiguilles (A.).

Le *sel de magnésium*, $C^{12}H^{8}Mg^{2}O^{8} + 4\ H^{2}O^{2}$, est sous forme d'une masse cristalline. 100 parties d'eau à 15 degrés en dissolvent 25,01, et seulement 21,71 à 100 degrés (D. et H.).

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{8}Ba^{2}O^{8}$, est un précipité granuliforme. 100 parties d'eau à 12 degrés en prennent 12,24, et 7,47 à la température de 100 degrés (D. et H.). Bien desséché, il a donné à l'analyse 54,3 pour 100 de baryte à Laurent, et 51,5 pour 100 à Bromeis.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^{8}Ca^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, perd 8,4 pour 100 d'eau dans le vide. C'est une poudre cristalline, formée de fines aiguilles. 100 parties d'eau à 17 degrés en dissolvent 0,409, et 1,20 à 100 degrés.

Le *sel de strontium*, $C^{12}H^{8}Sr^{2}O^{8} + Aq$, perd 9 pour 100 d'eau dans le vide, à une température de 130 degrés. On l'obtient sous forme d'aiguilles par l'addition d'alcool à un mélange d'adipate d'ammonium et de chlorure de strontium. 100 parties d'eau à 14 degrés en prennent 13,61 et seulement 2,72 à 100 degrés (H. et D.).

Le *sel de zinc*, $C^{12}H^{8}Zn^{2}O^{8} + 2\ H^{2}O^{2}$, est sous forme d'une poudre cristalline, dont 100 parties d'eau à 16 degrés dissolvent 0,168, et 0,043 à 100 degrés (H. et D.).

Le *sel de cadmium*, $C^{12}H^{8}Cd^{2}O^{8} + 2\ H^{2}O^{2}$, est formé de petits octaèdres, dont 100 parties d'eau à 10 degrés prennent 0,267, et 0,217 à 100 degrés (D. et H.).

Le *sel de mercure*, $C^{12}H^{8}Hg^{2}O^{8}$, est un corps pulvérulent, cristallin. 100 parties d'eau à 11 degrés en dissolvent 0,0287, et 0,0125 à 100 degrés (D. et H.).

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^{8}Pb^{2}O^{8}$, est anhydre. Il contient 60,5 pour 100 d'oxyde de plomb. Il se sépare de l'eau bouillante en fins cristaux lamelleux. 100 parties d'eau à 12°,5 en dissolvent 0,0206, et 0,0217 à 16 degrés (H. et D.).

Le *sel de manganèse*, $C^{12}H^{8}Mn^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est une poudre cristalline, dont 100 parties d'eau à 18 degrés dissolvent jusqu'à 12,63, et seulement 2,71 à 100 degrés (D. et H.).

Le *sel de nickel*, $C^{12}H^8Ni^2O^8 + 4H^2O^2$, cristallise en lamelles, dont 100 parties d'eau à 15 degrés prennent 0,65, et jusqu'à 4,07 à 100 degrés.

Le *sel de cobalt*, $C^{12}H^8Co^2O^8 + 4H^2O^2$, est susceptible de se déposer en gros prismes. 100 parties d'eau à 15 degrés en dissolvent 1,56, et 3,09 à 100 degrés (H. et D.).

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^8Cu^2O^8$, est un précipité verdâtre (A.). Il peut retenir une molécule d'eau. C'est alors une poudre bleuâtre, qui se transforme lentement au sein de l'eau en cristaux bleus, ayant pour formule :

$$C^{12}H^8Cu^2O^8 + 2H^2O^2.$$

100 parties d'eau en prennent 0,024 à 15 degrés, et 0,063 à 100 degrés (D. et H.).

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^8$, est un corps pulvérulent, amorphe, anhydre, que l'eau chaude dissout sensiblement (0,049 à 100 degrés), pour l'abandonner par refroidissement en cristaux lamelleux (0,017 pour 100 à 14 degrés).

DÉRIVÉS BROMÉS.

Acide monobromadipique.

Équiv... $C^{12}H^9BrO^8$.
Atom... $C^6H^9BrO^4$.

On chauffe en tubes scellés un équivalent d'acide adipique avec deux équivalents de brome, à une température de 160 degrés. C'est un corps solide, à odeur camphrée, peu stable, car l'eau le décompose partiellement. Traité par les alcalis, il donne du bromure et un adipomalate alcalin (Gal et Gay-Lussac) :

$$C^{12}H^9BrO^8 + KHO^2 = KBr + C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Acide dibromadipique.

Équiv... $C^{12}H^8Br^2O^8$.

1° *Acide α.* — Obtenu par Gal et Gay-Lussac, en chauffant en vase clos, vers 160-170 degrés, un équivalent d'acide pour quatre équivalents de brome. Lorsque le mélange est décoloré, il reste une masse jaune, pulvérulente, douée d'une odeur camphrée. Ce dérivé est peu stable, car l'eau le décompose facilement; après deux cristallisations, il ne retient plus que 9,3 pour 100 de brome, alors que la théorie exige 52,63 pour 100 pour la formule ci-dessus. Chauffé avec de l'eau pendant quelques heures, à une température de 150 degrés, il perd tout son brome et fournit à l'évaporation des cristaux incolores, à odeur de fruits,

appartenant au système clinorhombique. C'est l'acide adipotartrique de Gal et Gay-Lussac :

$$C^{12}H^{8}Br^{2}O^{8} + 2\,H^{2}O^{2} = C^{12}H^{10}O^{12} + 2HBr.$$

2° *Acide* β. — En faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'*acide dichloromuconique*, $C^{12}H^{4}Cl^{2}O^{8}$, Limprich a obtenu successivement l'acide hydromuconique, $C^{12}H^{8}O^{8}$, et finalement l'acide adipique. Prenant ensuite pour point de départ l'acide hydromuconique, il a préparé les séries suivantes :

Acide hydromuconique..........	$C^{12}H^{8}O^{8}$.
— bromhydromuconique.......	$C^{12}H^{7}BrO^{8}$.
— dibromadipique...........	$C^{12}H^{8}Br^{2}O^{8}$.
— tribromadipique...........	$C^{12}H^{7}Br^{3}O^{8}$.
— tétrabromadipique.........	$C^{12}H^{6}Br^{4}O^{8}$.
— adipique..................	$C^{12}H^{10}O^{8}$.
— oxyhydromuconique........	$C^{12}H^{8}O^{10}$.
— dioxyadipique.............	$C^{12}H^{10}O^{12}$.
— trioxyadipique............	$C^{12}H^{10}O^{14}$.

L'*acide* β se forme, à côté de l'acide bromhydromuconique, lorsqu'on ajoute une molécule de brome dans une dissolution aqueuse et chaude d'acide hydromuconique. L'acide monobromé se dépose le premier par concentration. L'acide dibromé, qui ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté, est en aiguilles, fusibles à 115-122 degrés. L'oxyde d'argent le transforme en acide dioxyadipique, $C^{12}H^{10}O^{12}$; même transformation avec la baryte.

3° *Acide* γ. — Limprich a obtenu un acide dibromé, isomère avec le précédent, en ajoutant une molécule de brome à une solution concentrée et légèrement chaude d'acide hydromuconique dans l'acide acétique cristallisable. Après vingt-quatre heures, le brome disparaît presque complètement et le liquide se remplit de cristaux. En présence d'un excès de brome, la réaction est la même, mais l'eau mère retient du brome libre. Purifié par cristallisation dans l'eau chaude, l'acide γ est en petites aiguilles réunies sous forme de mamelons. Il est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Il fond vers 190 degrés et se décompose vivement un peu au-dessus de cette température. L'eau l'attaque vers 170 degrés, sans donner de réaction nette. L'oxyde d'argent humide le ramène à l'état d'acide muconique, $C^{12}H^{6}O^{8}$, tandis que l'amalgame de sodium le convertit en acide hydromuconique.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{6}Br^{2}Ba^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est une masse cristalline, qui retient encore de l'eau à 100 degrés (L.).

Acide tribromadipique.

Équiv... $C^{12}H^{7}Br^{3}O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{7}Br^{3}O^{4}$.

Obtenu par Limprich en ajoutant un excès de brome dans une solution chaude d'acide hydromuconique.

Il est en petites aiguilles, fusibles à 177-180 degrés, que l'eau de baryte à l'ébullition transforme en acide trioxyadipique.

Acide tétrabromadipique.

Équiv... $C^{12}H^6Br^4O^8$.
Atom... $C^6H^6Br^4O^4$.

On chauffe à 100 degrés, en tubes scellés, l'acide hydromuconique avec trois molécules de brome et un peu d'eau.

Cristaux fondant à 210-211 degrés, en se décomposant partiellement, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE

Arppe. — Transformation de l'acide sébacique en acide adipique. *Soc. chim.*, V, 59.
Bromeis. — Action de l'acide azotique sur les acides stéarique et oléique. *Ann. chim. et phys.* [3], III, 118.
Crum-Brown. — Transformation de l'acide muconique en acide adipique. *Bull. Soc. chim.*, V, 372 (1863).
Dieterle et Hell. — Préparation de l'acide adipique. *Soc. chim.*, XLIV, 454.
Gal et Gay-Lussac. — Acides adipiques bromés. *Soc. chim.*, XIV, 7.
Kakler. — Composés appartenant au groupe du camphre. *Soc. chim.*, XVIII, 509.
Laurent. — Recherches de chimie organique. *Ann. de chim. et phys.*, LXVI, 166; *Revue scientifique*, X, 124.
Limpricht. — Acides adipiques bromés. *Soc. chim.*, XIV, 459.
Malaguti. — Préparation de l'acide et de l'éther adipiques. *Ann. chim. et phys.* [3], XVI, 84; *Journ. pharm. et chim.*, IX, 311 (1846).
Marquardt. — Formation de l'acide adipique par l'acide mucique. *Soc. chim.*, XII, 467.
Motte (de la). — Action du perchlorure de phosphore et de l'acide iodhydrique sur l'acide saccharique. *Soc. chim.*, XXXIV, 256.
Smith. — Oxydation du blanc de baleine. *Ann. phys. et chim.*, VI, 59.
Wislicenus. — Synthèse de l'acide adipique au moyen de l'acide β-iodopropionique. *Ann. chim. et phys.* [4], XVII, 469; *Soc. chim*, XII, 378.

II

ACIDE MÉTHYLÉTHYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^8 = C^6H^2(C^2H^3)(C^4H^5)O^8$.
Atom... $C^6H^{10}O^4 = (CH^3.C^2H^5)C(CO^2H)^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

L'éther diéthylique prend naissance lorsqu'on attaque l'éther diéthylmalonique par le sodium, en présence des éthers méthyl et éthyliodhydriques (Conrad et Bischoff).

Il se forme encore, à côté de l'acide butylène-dicarbonique, fusible à 193-194 degrés, lorsqu'on chauffe à 220 degrés, pendant vingt-quatre heures, un mélange

d'anhydride pyrocinchonique et d'acide iodhydrique d'une densité de 1,9. Le produit de la réaction est soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau pour entraîner l'anhydride non attaqué ; par évaporation, le résidu fournit d'abord des cristaux fusibles à 193-194 degrés, puis des cristaux très solubles, fusibles à 118 degrés (Otto et Beckurts) :

$$C^{12}H^{6}O^{6} + 2HI + 2H^{2}O^{2} = I^{2} + C^{12}H^{10}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

On peut aussi traiter directement l'anhydride par l'amalgame de sodium :

$$C^{12}H^{6}O^{6} + H^{2}O^{2} + H^{2} = C^{12}H^{10}O^{8}.$$

Il cristallise en prismes fusibles à 118 degrés ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Soumis graduellement à l'action de la chaleur, il se dédouble en acide carbonique et en acide méthyléthylacétique :

$$C^{12}H^{10}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{10}H^{10}O^{4}.$$

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{8}Az^{2}O^{8}$, est une poudre cristalline, peu soluble.
L'*éther diéthylique*, $(C^{4}H^{4})^{2}C^{12}H^{10}O^{8}$, en atomes :

$$C^{10}H^{18}O^{4} = C^{6}H^{8}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

est un liquide bouillant à 207-208 degrés, ayant pour densité 0,994 à la température de 15 degrés (C. et B.).

BIBLIOGRAPHIE

Beckurts et Otto. — Action des réducteurs sur l'acide pyrocinchonique. *Soc. chim.*, XLV, 559.
Conrad. — Dérivés mono et bisubstitués de l'acide malonique. *Soc. chim.*, XXXIII, 70.
Conrad et Bischoff. — Sur l'éther malonique comme moyen de synthèse. *Soc. chim.*, XXXV, 240.

III

ACIDE PROPYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{8} = C^{6}H^{3}(C^{6}H^{7})O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{4} = CH^{3}.CH^{2}.CH(CO^{2}H)^{2}$.

On ne connaît que son éther éthylique, $2\,C^{4}H^{4}(C^{12}H^{10}O^{8})$, en atomes :

$$C^{10}H^{18}O^{4} = C^{6}H^{8}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

corps bouillant à 221 degrés, à 194 degrés sous la pression de 330 millimètres ; sa densité à 15 degrés est de 0,99309, et de 0,98541 à 25 degrés (Perkin).

Acide γ-propylmalonique.

Équiv... $C^{12}H^{9}BrO^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{9}BrO^{4} = CH^{3}.CHBr.CH^{2}.CH(CO^{2}H)^{2}$.

Voy. *Acide allylmalonique.*

Acide γδ-dibromopropylmalonique.

Équiv... $C^{12}H^{8}Br^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{8}Br^{2}O^{4} = CH^{2}Br.CHBr.CH^{2}(CO^{2}H)^{2}$.

Lorsqu'on fait réagir le brome, en solution acétique ou sulfocarbonique, sur l'acide allylmalonique, $C^{12}H^{8}O^{8}$, on obtient le dibromure $C^{12}H^{8}Br^{2}O^{8}$, qui cristallise dans l'éther en petites aiguilles fusibles à 120 degrés, accompagnées d'un liquide huileux moins bromé, dont la production s'explique par le dégagement d'acide bromhydrique (Hjelt). Il est soluble dans l'éther. Bouilli avec de l'eau de baryte, il se transforme en acide dioxypropylmalonique :

$$C^{12}H^{8}Br^{2}O^{8} + 2\,H^{2}O^{2} = 2\,HBr + C^{12}H^{10}O^{12}.$$

BIBLIOGRAPHIE

HJELT. — Action du brome sur l'acide allylmalonique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 290.
PERKIN. — Éther diéthylpropylmalonique. *Journ. of the chem. Soc. of London*, XLV, 514.
RUDZINSKY. — *N. Hndw. der Chem.*, IV, 238.

IV

ACIDE ISOPROPYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{8} = C^{6}H^{3}(C^{6}H^{7})O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{4} = (CH^{3})^{2}CH.CH(CO^{2}H)^{2}$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Obtenu par Conrad et Bischoff en prenant pour point de départ l'éther malonique, qu'on transforme en isopropylmalonate d'éther au moyen de l'éther propyliodhydrique.

Il cristallise en prismes fusibles à 87 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé graduellement, il perd à 175-180 degrés de l'acide carbonique et se transforme en acide isopropylacétique bouillant à 174 degrés, identique avec l'acide valérianique d'Erlenmeyer et Hell, dérivé du cyanure isobutylique.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^8$, est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau.

L'*éther éthylique*, $2\,C^4H^4(C^{12}H^{10}O^8)$, en atomes :

$$C^{10}H^{18}O^4 = C^6H^8O^4(C^2H^5)^2,$$

est un liquide bouillant à 213-214 degrés, à 188-188°,5 sous une pression de 330 millimètres ; sa densité à 15 degrés est de 0,99271, à 20 degrés de 0,997 (C. et B.), de 0,98521 à 25 degrés (Perkin).

BIBLIOGRAPHIE

BISCHOFF et CONRAD. — Acide isopropylmalonique. *Soc. chim.*, XXXV, 240.

PERKIN. — Éther isopropylmalonique. *Journ. of the chem. Soc. of London*, XLV, 514.

V

ACIDE DIMÉTHYLSUCCINIQUE SYMÉTRIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^8 = C^8H^4(C^2H^3)^2O^8$.

Atom... $C^6H^{10}O^4 = \left\{\begin{array}{l} CH^3.CH.CO^2H \\ | \\ CH^3.CH.CO^2H. \end{array}\right.$

SYN. — *Acide isoadipique, Acide hydropyrocinchonique, Acide β-butylène-dicarbonique.*

FORMATION. — SELS.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on chauffe à 150-160 degrés l'acide α-bromopropionique avec la poudre d'argent (Wislicenus) :

$$2C^6H^5BrO^4 + Ag^2 = 2AgBr + C^{12}H^{10}O^8;$$

2° En saponifiant par la potasse alcoolique concentrée l'éther diméthylacétosuccinique, obtenu en traitant par l'iodure de méthyle le dérivé sodé du β-méthylacétosuccinate d'éthyle de Conrad (Hardmuth) :

$$2\,C^4H^4(C^{16}H^{12}O^{10}) + 3KHO^2 = 2\,C^4H^6O^2 + C^4H^3KO^4 + C^{12}H^8K^2O^8;$$

3° En réduisant à l'ébullition par l'amalgame de sodium une solution aqueuse de diméthylfumarate de sodium (Weidel) ; on sature par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther (Weidel et Brix) :

$$C^{12}H^6Na^2O^8 + H^2 = C^{12}H^8Na^2O^8\ ;$$

4° Dans l'action du brome sur une dissolution sulfurique de cyanéthine, $C^{18}H^{15}Az^3$ (E. Meyer). Il se forme de l'ammoniaque, de l'acide propionique, de la bromocyanéthine, et un liquide huileux qui, par l'agitation avec l'ammoniaque concentrée, fournit un précipité d'amide isoadipique :

$$C^{18}H^{15}Az^3 + Br^2 + 6H^2O^2 = 3AzH^3 + C^6H^6O^4 + 2HBr + C^{12}H^{10}O^8.$$

Régénéré de cet amide, l'acide isoadipique a été trouvé identique avec l'acide diméthylsuccinique ou β-butylène-dicarbonique de Otto et Beckurts;

5° Lorsqu'on chauffe à 220 degrés l'anhydride pyrocinchonique ou diméthylfumarique avec de l'acide iodhydrique concentré; mais il est accompagné d'acide méthyléthylmalonique (Otto et Beckurts); ou encore en traitant cet anhydride par l'amalgame de sodium (O. et B.);

6° En méthylant le propényltricarbonate d'éthyle et en soumettant à l'action de la chaleur l'acide tribasique qui en résulte (Bischoff et Rach) :

$$C^{14}H^{10}O^{10} = C^2O^4 + C^{12}H^{10}O^8;$$

ou encore, en méthylant l'acétylène-tétracarbonate d'éthyle ainsi formé, dernier corps qu'on peut obtenir également par l'action de l'iode sur deux molécules de méthylsodomalonate d'éthyle, ou bien par l'action du méthylsodomalonate d'éthyle sur le chlorométhylmalonate d'éthyle (Bischoff et Rach);

7° Enfin, en réduisant l'acide pyrocinchonique résultant de l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acétosuccinate d'éthyle (B. et R.).

L'acide isoadipique cristallise dans l'eau en prismes, et dans l'alcool en aiguilles qui appartiennent au système triclinique. Il fond à 189 degrés (W. et B.), à 192 degrés (M.), à 193-194 degrés (O. et B.), en se changeant partiellement en anhydride; à 200 degrés, la transformation est complète. A 22 degrés, 1 partie exige 97 parties d'eau pour se dissoudre; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Suivant Zelinski, un moyen commode d'obtenir simultanément deux acides diméthylsucciniques symétriques est le suivant : on prépare le diméthylcyanosuccinate d'éthyle, qu'on saponifie ensuite par l'acide chlorhydrique. A une dissolution alcoolique de 7,2 parties de sodium, on ajoute 40 parties d'éther α-cyanopropionique, en évitant toute élévation de température, puis 56 parties d'α-bromopropionate d'éthyle : la masse s'échauffe, entre en ébullition, il se sépare du bromure de sodium et la réaction est terminée en dix minutes. On chasse l'alcool, on ajoute de l'eau, on enlève le liquide huileux au moyen de l'éther, on la distille, le tout passant entre 269 et 275 degrés. En saponifiant cet éther avec l'acide chlorhydrique, après une ébullition de sept à huit heures, on recueille de petites aiguilles opaques d'acide diméthylsuccinique, fusibles à 192 degrés. Par concentration, les eaux mères en laissent déposer une certaine quantité; l'éther enlève ensuite un acide qui fond à 123-124 degrés, après deux ou trois cristallisations dans l'eau; c'est le second acide diméthylsuccinique symétrique. 115 grammes d'éther diméthylcyanosuccinique fournissent

18 grammes d'acide β et 30 grammes d'acide α. Zelinski représente ces deux corps par les schémas suivants :

Acide α fusible à 123-124 degrés.	Acide β fusible à 192 degrés.
CH^3 | $HC.CO^2H$ | $HC.CO^2H$ | CH^3.	H | $CO^2H.C.CH^3$ | $HC\ CO^2H$ | CH^3.

Ils perdent de l'eau lorsqu'on les soumet à la distillation sèche pour engendrer le même anhydride, qui cristallise en lamelles fusibles à 87 degrés, distillant à 234-235 degrés ; traité par l'eau, cet anhydride reproduit ses générateurs, surtout l'acide α, lorsqu'on chauffe peu de temps, en présence d'une petite quantité d'eau.

L'acide β semble plus stable vis-à-vis de la chaleur, car il ne perd de l'eau que vers 150 degrés, alors que son isomère commence à se déshydrater dès qu'on le chauffe (Zelinski, *Deuts. chem. Gesell.*, XXI, 3160).

L'action du cyanure de potassium sur l'éther α-bromopropionique, paraît constituer une réaction très générale et susceptible de s'appliquer à la plupart des éthers α-bromés de la série grasse, notamment aux bromacétate, chloracétate et bromobutyrate d'éthyle (Zelinski et Bitschichin). C'est ainsi qu'avec l'α-bromobutyrate d'éthyle et le cyanure de potassium, on obtient un éther diéthylcyanosuccinique, qui bout à 280-286 degrés, et qui se forme également en faisant réagir le sodocyanobutyrate d'éthyle sur l'α-bromobutyrate (*même recueil*, 3398).

L'*isoadipate d'ammonium*, $C^{12}H^9(AzH^4)O^8$ (à 100 degrés), est en prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau. On l'obtient en évaporant une solution de l'acide dans l'ammoniaque et en le purifiant par plusieurs cristallisations (W. et B.). Il précipite par les sels de plomb et d'argent.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^8Ca^2O^8 + Aq$, se prépare en saturant l'acide libre par le carbonate de calcium. Il se présente alors sous forme d'aiguilles incolores, à éclat soyeux, appartenant au système clinorhombique ; il est très peu soluble dans l'eau, même à chaud (W. et B.).

Le *sel de strontium*, $C^{12}H^8Sr^2O^8$, présente les mêmes caractères (O. et B.).

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^9Pb^2O^8$, est un précipité floconneux (Wislicenus). Il est précipité d'une solution ammoniacale étendue par l'acétate de plomb en petits prismes courts, retenant un équivalent d'eau, qui résiste à une température de 140 degrés (Meyer).

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^8Cu^2O^8$, est un précipité vert, pulvérulent, insoluble dans l'eau (M.).

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^8$, est sous forme de cristaux pulvérulents, à peine solubles dans l'eau (M.).

L'*éther éthylique*, $2\,C^4H^4(C^{12}H^{10}O^8)$, en atomes :

$$C^{10}H^{18}O^4 = C^6H^8O^4(C^2H^5)^2,$$

a été rencontré par Scherks dans les produits qui résultent de l'action de la poudre d'argent à 120 degrés sur l'α-bromopropionate d'éthyle : il se fait du bromure d'éthyle, du propionate d'éthyle, et il passe à 230-235 degrés un liquide huileux qui possède la composition d'un éther adipique.

Acide αα-dichlorodiméthylsuccinique.

Équiv... $C^{12}H^{8}Cl^{2}O^{8}$.

Atom... $C^{6}H^{8}Cl^{2}O^{4} = \left\{ \begin{array}{l} CH^{3}.CCl.CO^{2}H \\ \quad\;| \\ CH^{3}.CCl.CO^{2}H. \end{array} \right.$

Lorsqu'on chauffe au bain d'huile, dans un appareil à reflux, pendant trois jours, une solution benzénique d'acide αα-dichloropropionique avec de la poudre d'argent, il se produit un mélange d'acide dichloradipique et d'anhydride pyrocinchonique, conformément aux équations suivantes :

$$2\,C^{6}H^{4}Cl^{2}O^{4} + Ag^{2} = 2\,AgCl + C^{12}H^{8}Cl^{2}O^{8}.$$
$$2\,C^{6}H^{4}Cl^{2}O^{4} + 2\,Ag^{2} = 4\,AgCl + C^{12}H^{6}O^{6} + H^{2}O^{2}.$$

Le produit de la réaction est jeté bouillant sur un filtre et le résidu est épuisé par la benzine chaude; celle-ci laisse déposer par le refroidissement l'acide dichloré, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Les eaux mères benzéniques, évaporées jusqu'à siccité, puis additionnées d'eau, laissent précipiter à l'état cristallin l'anhydride pyrocinchonique, tandis que l'acide dichloropropionique non attaqué reste en solution. Pour obtenir dans cette préparation des rendements convenables, il faut opérer sur de l'acide dichloropropionique bien pur et se servir d'argent très divisé, tel que celui qui résulte de la réduction des sels d'argent au moyen du glucose (Otto et Beckurts).

L'acide dichloradipique, ainsi préparé, est sous forme de petits cristaux peu distincts, fusibles à 185 degrés, peu solubles dans la benzine, même à chaud, très solubles dans l'eau et dans l'alcool; chauffé dans la benzine avec de l'argent en poudre, il perd son chlore, ainsi qu'une molécule d'eau, et se transforme en anhydride pyrocinchonique :

$$C^{12}H^{8}Cl^{2}O^{8} + Ag^{2} = 2\,AgCl + H^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}O^{6}.$$

Traité par l'amalgame de sodium, à la température du bain-marie, il se produit un mélange d'acide ordinaire fusible à 193 degrés, et d'*acide isodiméthylsuccinique*, fusible à 240-241 degrés.

Traité par le zinc et l'acide sulfurique, à la température ordinaire, l'acide dichloré fournit un mélange d'acide fusible à 193 degrés et d'un autre isomère fondant à 97-98 degrés, probablement l'acide propylmalonique de Tate.

Fait-on bouillir le sel d'argent avec de l'eau, la décomposition a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{6}Cl^{2}Ag^{2}O^{8} = AgCl + C^{2}O^{4} + C^{10}H^{6}ClAgO^{4}.$$

En acidulant par l'acide chlorhydrique, filtrant et épuisant par l'éther, on obtient un acide chloré, $C^{10}H^7ClO^4$, qui cristallise en lamelles blanches, brillantes, fusibles à 68-69 degrés, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, sublimables et pouvant se volatiliser dans la vapeur d'eau.

Enfin, chauffe-t-on l'acide chloradipique avec un excès de potasse alcoolique, on a la réaction suivante :

$$C^{12}H^8Cl^2O^8 + 4KHO^2 = KCl + C^2K^2O^6 + 3H^2O^2 + C^{10}H^6KClO^4.$$

L'acide monochloré, ainsi formé, est identique avec celui qui prend naissance lorsqu'on décompose par l'eau bouillante le dichloradipate d'argent (O. et B.).

Les dichloradipates sont d'ailleurs peu solubles ; ils se décomposent pour la plupart lorsqu'on concentre leurs solutions, avec production de chlorures métalliques.

Le *sel de potassium*, $C^{12}H^6Cl^2Na^2O^8$, retient deux molécules d'eau, tandis que celui de *sodium* est anhydre ; tous deux se détruisent à 100 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^6Cl^2Ag^2O^8$, est un précipité blanc, cristallin, que l'eau bouillante dédouble comme il a été dit plus haut.

BIBLIOGRAPHIE

Beckurts et Otto. — Action des réducteurs sur l'acide pyrocinchonique. *Soc. chim.*, XLV, 539.
Bischoff et Rach. — Sur l'acide diméthylsuccinique symétrique. *Soc. chim.*, XLVI, 6.
Brix et Weidel. — Acide hydropyrocinchonique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 353.
Hardmüth. — Sur l'α-β-diméthylacétosuccinate d'éthyle et sur l'acidé diméthylsuccinique. *Soc. chim.*, XXXI, 510.
Meyer (E. von). — Cyanacétine et acide isoadipique. *Soc. chim.*, XXXIX, 125.
Roser. — Acides xéronique et pyrocinchonique. *Soc. chim.*, XXXIX, 140.
Scherks. — Action des métaux sur l'α-bromopropionate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXXVII, 213.
Weidel. — Acide diméthylsuccinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXIII, 109.
Wislicenus. — Synthèse de l'acide diméthylsuccinique. *Deuts. chem. Gesell.*, II, 720.

VI

ACIDE ISODIMÉTHYLSUCCINIQUE DISSYMÉTRIQUE.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Suivant Otto et Beckurts, il prend naissance, à côté de l'acide diméthylsuccinique symétrique, lorsqu'on chauffe au bain-marie l'acide adipique dichloré avec l'amalgame de sodium.

On l'obtient plus aisément en fondant l'acide symétrique pour le changer en anhydride ; en reprenant simplement ce dernier par l'eau bouillante, l'acide se dépose par concentration.

Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles ou en lamelles brillantes, fusibles à 240-241 degrés, moins solubles dans l'eau que son isomère. Otto et Beckurts admettent qu'il possède une constitution dissymétrique correspondant à celle de l'acide fumarique. Son anhydride fond à 186-187 degrés.

VII

ACIDE a-DIMÉTHYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{6}H^{10}O^{4} = (CH^{3})^{2}.C(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H$.

FORMATION.

Pinner a obtenu cet acide en attaquant par une solution acide de permanganate l'acide $C^{16}H^{13}AzO^{6}$, qui accompagne l'*acide mésitonique*, $C^{14}H^{12}O^{6}$, lorsqu'on attaque par le cyanure de potassium l'huile brune qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétone. Il cristallise dans la benzine en prismes épais, fusibles à 140 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine.

Peut-être cet acide prend-il naissance, à côté de l'acide oxalique, lorsqu'on oxyde le tropilène, $C^{14}H^{8}$, avec sept à huit fois son poids d'acide azotique d'une densité de 1,38. On obtient des cristaux fusibles à 142-143 degrés (Ladenburg). Le *sel ammoniacal* cristallise en prismes appartenant au système triclinique. Les *sels de magnésium, de calcium, de baryum*, sont également cristallins, assez solubles dans l'eau. Le *sel d'argent* est sous forme d'un précipité, fort peu soluble.

En oxydant l'essence de coriandre, $C^{20}H^{18}O^{2}$, au moyen du permanganate de potassium, Grosser a obtenu un acétone, $C^{20}H^{16}O^{2}$; en poussant plus loin l'oxydation, il se forme de l'acide carbonique, de l'acide acétique et un acide isomérique avec l'acide adipique, probablement un acide diméthylsuccinique. Une oxydation plus complète ne donne que les acides carbonique, acétique et oxalique.

Enfin, Barnstien a obtenu régulièrement l'acide diméthylsuccinique dissymétrique en distillant simplement l'acide isobutényltricarbonique :

$$C^{14}H^{10}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{10}O^{8}.$$

Il fond à 139 degrés et passe à la distillation entre 215 et 230 degrés. Il est peu soluble dans la benzine, le chloroforme, l'essence de pétrole, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone.

Le *sel monopotassique*, $C^{12}H^{9}KO^{8} + 5H^{2}O^{2}$, cristallise en grandes tables, fusibles à 70 degrés dans l'eau de cristallisation.

Le *sel barytique*, qui est peu soluble, retient deux molécules d'eau.

Le *sel de cadmium* contient six molécules d'eau et fond dans son eau de cristallisation.

Le *sel de cuivre* se dépose à l'état insoluble avec deux molécules d'eau.

Le *sel de plomb* est également insoluble.

Le *chlorure diméthylsuccinique*, $C^{12}H^8Cl^2O^4$, distille à 200-202 degrés. Il sert à préparer :

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{12}H^{10}O^8)$, qui passe à 213-215 degrés, et dont la densité à 17 degrés est égale à 1,0134.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{12}H^{10}O^8)$, qui bout à 200 degrés et dont la densité à 16 degrés est de 1,0568.

L'*anhydride diméthylsuccinique* bout à 218 degrés (B.).

BIBLIOGRAPHIE

Barnstien. — Acides isobutényltricarbonique et diméthylsuccinique dissymétrique. *Soc. chim.* [3], I, 566.

Grosser. — Sur l'essence contenue dans les fruits du *Coriandrum sativum*. *Soc. chim.*, XXXVII, 144.

Ladenburg. — Oxydation du tropilène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXVII, 139.

Pinner. — Recherches sur les imides. *Deuts. chem. Gesell.*, XIV, 1075; XV, 58. Sur les condensations de l'acétone. *Soc. chim.*, XXXVI, 663.

VIII

ACIDE ÉTHYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^8 = C^8H^5(C^4H^5)O^8$.
Atom... $C^6H^{10}O^4 = C^2H^5.CH.CO^2H$
$\quad\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad\quad CH^2.CO^2H$.

Huggenberg prend pour point de départ le sodium-acétosuccinate d'éthyle, qu'il transforme au bain-marie par l'iodure d'éthyle en éther éthylacétosuccinique. En saponifiant ce dernier par la potasse alcoolique, on obtient un sel potassique, qu'on transforme en sel plombique, lequel est à son tour décomposé par l'hydrogène sulfuré. On peut encore arriver au même but en partant de l'éther β-éthylacétosuccinique, ou oxyder l'acide α-éthyl-β-acétopropionique, $C^{14}H^{12}O^6$ (Thorne).

Polko a observé sa formation, comme produit secondaire, dans la préparation de l'acide buténryltricarbonique, dernier corps d'ailleurs qui l'engendre directement à la distillation, par perte d'acide carbonique :

$$C^{14}H^{10}O^{12} = C^2O^4 + C^{12}H^{10}O^8.$$

L'acide éthylsuccinique cristallise en prismes fusibles à 98 degrés (H.), à 97-98 degrés (P.) ; il distille vers 243 degrés (P.). Il est très soluble dans l'eau,

l'alcool, l'éther, le chloroforme, insoluble dans l'éther, le pétrole ; ses sels alcalins sont incristallisables.

Les *sels d'ammonium* sont très solubles.

Le *sel monopotassique* est anhydre, très soluble dans l'eau.

Le *sel dipotassique*, $C^{12}H^8K^2O^8 + Aq$, est hygroscopique.

Le *sel monocalcique*, $C^{12}H^9CaO^8 + 3Aq$, est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel neutre*, $C^{12}H^8Ca^2O^8 + 2H^2O^2$, est en prismes incolores, peu solubles.

Le *sel monobarytique*, $C^{12}H^9BaO^8 + 3Aq$, cristallise en prismes incolores.

Le *sel neutre*, $C^{12}H^8Ba^2O^8$, qui est très soluble, reste à l'évaporation sous forme d'une masse gommeuse (H.) ; on peut l'obtenir aussi en fines aiguilles (P.). L'alcool le précipite de sa solution aqueuse sous forme d'une poudre blanche, anhydre.

Le *sel acide de strontium* se dépose à l'évaporation sous forme d'une masse cristalline (P.).

Le *sel de cuivre* est un précipité bleu, volumineux (P.).

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^8$, est un précipité blanc, peu altérable à la lumière, se décomposant vers 110 degrés (P.).

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{12}H^{10}O^8)$, est une huile incolore qui bout à 222-225 degrés, ayant pour densité 1,03 à 21 degrés.

L'*éther méthylique*, $2C^2H^2(C^{12}H^{10}O^8)$, passe à 202-205 degrés ; sa densité est de 1,051 à 34 degrés.

L'*anhydride éthylsuccinique*, $C^{12}H^8O^6$, se prépare en soumettant l'acide à la distillation. Il a pour densité 1,165 à 34 degrés. Il sert à préparer l'*amide*, qui fond à 214 degrés (Polko).

BIBLIOGRAPHIE

Huggenberg. — Sur l'α-éthylacétosuccinate d'éthyle et l'acide éthylsuccinique. *Soc. chim.*, XXXI, 511.

Polko. — Acides buténytricarbonique et éthylsuccinique. *Soc. chim.*, I, 564 (1889).

Thorne. — Acide éthylsuccinique. *Journ. of the chem. Soc. of London*, XXXIX, 338.

IX

ACIDE α-MÉTHYLGLUTARIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^8$.

Atom... $C^6H^{10}O^4 = CH^3.CH.CO^2H$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH^2.CH^2.CO^2H$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Lorsqu'on traite le méthylsodium-acéto-acétate d'éthyle par l'éther β-iodo-propionique, on obtient un éther bouillant à 280-281 degrés, donnant à la saponification par la potasse concentrée l'acide α-méthylglutarique (Wislicenus et Limpach).

Suivant Kiliani, lorsqu'on chauffe à 50 degrés un mélange de métasaccharine, $C^{12}H^{10}O^{10}$, avec 3 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,2, on obtient comme produit d'oxydation un acide trioxyadipique, $C^{12}H^{10}O^{14}$; chauffé au réfrigérant ascendant avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore rouge, cet acide est converti en acide adipique.

L'acide α-méthylglutarique est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il ond à 76 degrés.

Le *sel de zinc* est incristallisable. L'alcool le précipite de la solution aqueuse sous forme d'une masse amorphe, visqueuse, très soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^8$, est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

KILIANI. — Sur la métasaccharine et l'acide trioxyadipique. *Soc. chim.*, XLV, 758.
LIMPACH et WISLICENUS. — Synthèse des acides glutarique et α-méthylglutarique au moyen de l'éther acéto-succinique. *Soc. chim.*, XXXI, 506.

X

ACIDE ÉTHYLIDÈNE-DIACÉTIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^8 = C^4H^2[C^4H^4O^4]^2$.
Atom... $C^6H^{10}O^4 = CH^3.CH(CH^2.CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide β-méthylglutarique.*

Il a été préparé synthétiquement par Komnenos en faisant réagir à 100 degrés, pendant plusieurs jours, un mélange formé de 100 grammes d'acide malonique, 88 grammes de paraldéhyde et 100 grammes d'anhydride acétique :

$$2\,C^6H^4O^8 + C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^4H^2(C^4H^4O^4)^2 + 2\,C^2O^4.$$

Il se dégage de l'acide carbonique et on obtient à la distillation :

1° De l'acide crotonique passant vers 180 degrés ;

2° Une huile épaisse qui se concrète par le refroidissement, constituant l'anhydride de l'acide éthylidène-diacétique, lequel passe de 270 à 290 degrés.

En présence d'un excès d'anhydride acétique, il se forme peu d'acide crotonique. Après rectification, l'anhydride, $C^{12}H^8O^6$, distille à 282-284 degrés ; il fond à 46 degrés et cristallise en prismes déliés dans le sulfure de carbone ; il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante qui l'hydrate ; il se dissout bien dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, mais il est à peine soluble dans le pétrole léger et à froid dans le sulfure de carbone.

L'acide éthylidène-diacétique prend encore naissance dans la distillation de l'acide éthylidène-malonique, par perte d'acide carbonique :

$$C^{16}H^{10}O^{16} = 2\,C^2O^4 + C^{12}H^{10}H^8.$$

Il cristallise dans un mélange de chloroforme et de sulfure de carbone en prismes ou en tables incolores, brillantes, fusibles à 85-86 degrés; à une température plus élevée, il distille et se dédouble en eau et en anhydride. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^8Ca^2O^8$ (150 degrés), est sous forme d'une masse cristalline, blanche, soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^8Pb^2O^8 + Aq$, cristallise en petites aiguilles orthorhombiques.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^8Ag^2O^8$, est une poudre pulvérulente, insoluble dans l'eau.

Les sels solubles donnent avec le perchlorure de fer un précipité brun, volumineux; avec le nitrate mercureux et le sous-acétate de plomb, des précipités blancs. Les autres sels métalliques ne sont pas précipités.

Komnenos envisage l'acide éthylidène-diacétique comme l'acide β-méthylglutarique.

BIBLIOGRAPHIE

Komnenos. — Action des aldéhydes de la série grasse sur l'acide malonique et le malonate d'éthyle. *Soc. chim.*, XL, 470.

XI

ACIDE PARADIPIQUE.

Équiv... $(C^{12}H^{10}O^8)^4$.
Atom... $(C^6H^{10}O^4)^4$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Lorsqu'on chauffe à 170 degrés, pendant quelques heures, l'acide paradipimalonique, $C^{12}H^{10}O^{10}$, en solution sirupeuse, avec six fois son volume d'acide iodhydrique concentré, il se sépare beaucoup d'iode; après addition d'argent pulvérulent et filtration, le liquide donne à l'évaporation au bain-marie un acide sirupeux, non cristallisable, ayant pour formule $C^{12}H^{10}O^8$, c'est l'acide paradipique de Wislicenus :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,HI = I^2 + H^2O^2 + C^{12}H^{10}O^8.$$

Le sel de sodium de cet acide est précipité en solution, même étendue, par le chlorure de baryum, l'acétate de plomb, les sulfates de cuivre et de zinc.

Le *sel de zinc*, $C^{12}H^8Zn^2O^8 + 3H^2O^2$, est un précipité floconneux, qui s'agglutine et se transforme par la dessiccation en une masse cassante, résineuse, perdant vers 100 degrés son eau de cristallisation.

L'étude complète de cet acide, comme celle de quelques-uns des isomères qui précèdent, reste encore à faire.

BIBLIOGRAPHIE

WISLICENUS. — Sur les acides paradipimalique, diacrylique et paradipique. *Soc. chim.*, XXIV 196.

XII

ACIDE OXÉTHYLACÉTO-ACÉTIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{10}O^8$.
Atom... $C^6H^{10}O^4 = CH^3.CO.CH(CO^2H).CH^2.CH^2.OH$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Chanlarow a préparé l'éther correspondant, $C^4H^4(C^{12}H^{10}O^8)$, en atomes :

$$C^8H^{14}O^4 = C^6H^9O^4.C^2H^5.$$

On dissout 14gr,2 de sodium dans 150 grammes d'alcool absolu, on ajoute 80gr,7 d'éther acéto-acétique, puis 50 grammes de chlorhydrine éthylénique. La réaction commence à froid, on l'active au bain-marie, de manière à la terminer en une vingtaine d'heures ; on chasse l'alcool, on reprend le résidu par l'éther, on sépare par filtration le chlorure de sodium et on évapore l'éther. Le produit obtenu, qui se décompose à la distillation au-dessus de 200 degrés, n'a pu être purifié. Traité à l'ébullition par une fois et demie la quantité de baryte nécessaire pour la saponification, avec la plus petite quantité d'eau possible, il fournit une solution qui, débarrassée de l'excès de baryte par l'acide carbonique, contient de l'acide γ-oxybutyrique, à l'état de sel barytique, ainsi que l'acétate de baryum :

$$C^4H^4(C^{12}H^{10}O^8) + 2\,BaHO^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^3BaO^4 + C^8H^7BaO^6.$$

On évapore et on traite le résidu par l'éther pour enlever les produits de décomposition, on reprend par l'eau, on précipite exactement par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther pour enlever le butyrolactone formé par la déshydratation de l'acide γ-oxybutyrique.

BIBLIOGRAPHIE

CHANLAROW. — Sur le butyrolactone et l' α-éthylbutyrolactone. *Soc. chim.*, XLV, 282.

VI

ACIDES $C^{14}H^{12}O^{8}$.

I

ACIDE PIMÉLIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^{8} = C^{8}H^{5}(C^{6}H^{7})O^{8}$.
Atom... $C^{7}H^{12}O^{4} = (CH^{3})^{2}.CH.CH(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H$.

Syn. — *Acide isopropylsuccinique.*

HISTORIQUE.

L'*acide pimélique* (πιμελή, graisse), a été trouvé en 1837 par Laurent dans les eaux mères provenant de l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique; o[n] a admis aussi qu'il prenait naissance par oxydation avec la cire, le blanc d[e] baleine et quelques corps gras; suivant Sacc, il se forme par l'action de l'acid[e] nitrique sur l'huile de lin. Mais, d'après Arppe, malgré les assertions de Laurent, Bromeïs, Marsh et Wirz, il ne se forme pas d'acide pimélique dans l'oxydation des corps gras : lorsqu'on fond la masse cristalline considérée comme de l'acide pimélique et qu'on la traite par l'éther froid, on n'obtient qu'un mélange d'acide subérique et d'acide adipique. Toutefois, il est à noter que Laurent indique 114 degrés pour le point de fusion de son acide, chiffre qui est précisément celui de l'acide pimélique dérivé de l'acide camphorique.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide pimélique se forme :

1° Par la fusion de l'acide camphorique avec la potasse caustique (Grabowski, Hlasiwetz) :

$$C^{20}H^{16}O^{8} + 4O^{2} = C^{2}O^{4} + C^{4}H^{4}O^{4} + C^{14}H^{12}O^{8};$$

2° Lorqu'on chauffe l'acide α-carbopimélique, vers 160 degrés (Roser) :

$$C^{16}H^{12}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{12}O^{8};$$

ou encore en traitant l'acéto-succinate d'éthyle par l'éthylate de sodium, puis par l'iodure d'isopropyle et saponifiant par la potasse caustique, réaction qui fournit de l'alcool, de l'acétate et du pimalate de potassium :

$$2C^{4}H^{4}(C^{18}H^{14}O^{10}) + 3KHO^{2} = 2C^{4}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{14}H^{10}K^{2}O^{8};$$

3° En attaquant par l'acide iodhydrique fumant l'acide térébique, $C^{14}H^{10}O^{8}$ (Mielck);

4° Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide isopropyléthényltricarbonique (Waltz, Hjelt):

$$C^{16}H^{12}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{12}O^{8}.$$

Pour le préparer, on chauffe dans une capsule d'argent, jusqu'à dégagement d'hydrogène, 15 à 20 parties d'acide camphorique avec 3 parties de potasse caustique ; on modère ensuite le feu et on continue à chauffer jusqu'à ce que la mousse ait disparu ; en reprenant par l'eau le produit fondu et en saturant par l'acide sulfurique, il se sépare un peu de matière goudronneuse, qu'on enlève aisément sur un filtre mouillé ; on épuise avec de l'éther, on chasse ce dernier et on fait bouillir le résidu avec de l'eau pour vaporiser les acides butyrique et valérianique. On neutralise alors par l'ammoniaque, on ajoute du chlorure de calcium : le sel calcique se dépose à l'ébullition sous forme cristalline (Hlasiwetz et Grabowski).

PROPRIÉTÉS.

L'acide pimélique cristallise dans le système anorthique (Kachler), sans eau de cristallisation. Il fond à 114 degrés ; soumis à la distillation, il donne une huile limpide, qui cristallise après quelques heures ; sa saveur est très acide. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Fondu avec la potasse caustique, il engendre de l'acide butyrique.

SELS.

Le *sel d'ammonium*, $C^{14}H^{10}(AzH^{4})^{2}O^{8}$, est en lamelles fusibles, très hydroscopiques (Kachler). Il donne des précipités denses avec les sels de plomb et d'argent ; un précipité vert avec le sulfate de cuivre ; un précipité couleur de chair avec le chlorure ferrique. Chauffé dans un courant de gaz ammoniac, il se transforme en *amide*, $C^{14}H^{11}AzO^{4}$:

$$C^{14}H^{10}(AzH^{4})^{2}O^{8} = AzH^{3} + 2H^{2}O^{2} + C^{14}H^{11}AzO^{4}.$$

Ce dérivé, qui cristallise dans l'eau en tables fusibles à 60 degrés, est volatil sans décomposition, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans le pétrole; additionnée de pétrole léger, la solution éthérée l'abandonne sous forme d'aiguilles (Roser).

Les *sels de sodium* et *de potassium* sont sous forme de masses cristallisées très solubles, anhydres à 130 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{10}Ca^{2}O^{8}$ (à 130 degrés), est une poudre cristallisée, qu'on obtient en chauffant une solution de sel ammoniac avec du chlorure de

calcium. 100 parties d'eau à 13 degrés n'en prennent que 0,30, d'après Roser ; 0,465 à 9 degrés, et seulement 0,245 à l'ébullition, d'après Bauer et Schuler.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{10}Ba^2O^8$ (à 200 degrés), est en lamelles légères.

Le *sel de magnésium*, $C^{14}H^{10}Mg^2O^8$ (à 180 degrés), se présente sous forme de croûtes cristallines, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Le *sel de cuivre* (à 160 degrés), qui se prépare par double décomposition, est un précipité vert émeraude.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{10}Ag^2O^8$, est un précipité blanc, ne noircissant pas à la lumière, soluble dans beaucoup d'eau.

Une solution du sel ammoniacal ne précipite pas les sels manganeux, ferreux, zinciques, cobaltiques, nickéliques, chromiques, cadmiques, mercureux et mercuriques; elle donne avec les sels de bismuth un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif (K.).

L'*éther pimélique*, 2 C^4H^4, ($C^{14}H^{12}O^8$), en atomes :

$$C^{11}H^{20}O^4 = C^7H^{10}O^4(C^2H^5)^2,$$

se prépare en saturant de gaz chlorhydrique une solution alcoolique de l'acide, précipitant par l'eau et distillant. Liquide incolore, d'une odeur de fruits, bouillant à 236-240 degrés.

Le *chlorure pimélique*, $C^{14}H^{10}Cl^2O^4$, préparé en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'anhydride, bout vers 210 degrés, en se décomposant partiellement.

L'*anhydride pimélique*, $C^{14}H^{10}O^6$, s'obtient en déshydratant l'acide par simple distillation et rectification. C'est un liquide épais, incristallisable, bouillant à 245-250 degrés. Les alcalis étendus l'hydratent à chaud et reproduisent son générateur (K.).

Lorsqu'on chauffe vers 130 degrés l'acide pimélique avec du brome et un peu d'eau, on n'obtient pas de produit de substitution; avec le brome sec, à 110 degrés, l'acide se liquéfie et on obtient un acide sirupeux qui contient de l'acide butyrique, sans doute formé d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{12}O^8 + 2\,O^2 = C^2O^4 + C^4H^4O^4 + C^8H^8O^4.$$

II

ACIDE α-PIMÉLIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^8$.
Atom... $C^7H^{12}O^4 = CO^2H.CH^2.(CH^2)^3.CH^2.CO^2H$ (?).

SYN. — *Acide pimélique normal* (?).

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Lorsqu'on distillle l'acide subérique avec la chaux, on obtient un liquide bouillant à 186 degrés, que Boussingault et Tilley ont considéré comme de

l'hydrure de subéryle, $C^{16}H^{14}O^2$, donnant de nouveau de l'acide subérique par oxydation. Gerhardt a émis l'opinion que ce corps constitue le *subérone*, $C^{14}H^{12}O^2$, opinion qui a été vérifiée par Dale et Schorlemmer. En effet, traité par l'acide nitrique, il donne non l'acide subérique, mais un homologue inférieur, $C^{14}H^{12}O^8$, fusible vers 100 degrés et cristallisable en prismes orthorhombiques.

Le même acide a été obtenu par Baeyer en réduisant à 200 degrés l'acide furonique, $C^{14}H^8O^{10}$, avec cinq fois son poids d'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés, et la moitié de son poids de phosphore rouge ; après un traitement par l'acide sulfureux pour enlever l'iode, l'éther dissout un corps qui se dépose par l'évaporation en masse cristalline, imprégnée d'un liquide huileux (peut-être l'acide caproïque) :

$$C^{14}H^8O^{10} + 3H^2 = H^2O^2 + C^{14}H^{12}O^8.$$

Avant de fournir l'acide pimélique par réduction, l'acide furonique se transforme en *acide hydrofurfuronique*, $C^{14}H^{10}O^{10}$, fusible à 112 degrés, lequel, par une nouvelle réduction au moyen de l'acide iodhydrique ou de l'amalgame de sodium, se convertit en acide pimélique (B.).

Il cristallise dans la benzine en aiguilles, parfois assez grosses, et dans l'eau en tables rhombiques, fusibles à 100 degrés. Il se dissout dans 24 parties d'eau à 20 degrés ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans la benzine bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles allongées, groupées concentriquement ; on peut le sublimer sans décomposition.

SELS.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{10}Ba^2O^8 + H^2O^2$, qui est très soluble, cristallise en tables transparentes, rhomboïdales (D. et S.).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{10}Ca^2O^8$, est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud : il se dépose en flocons grenus lorsqu'on chauffe sa solution froide.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, dense, peu soluble dans l'eau bouillante, ne noircissant pas à la lumière.

Le *sel de zinc* se précipite en aiguilles, groupées en rosettes, plus solubles à froid qu'à chaud.

Le *sel de cuivre* est cristallin, peu soluble dans l'eau (B.).

Neutralisé par l'ammoniaque, l'acide libre ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par le chlorure de calcium ; mais le soluté donne immédiatement par l'azotate d'argent un précipité cristallin.

Le même acide, que Baeyer considère comme l'acide pimélique normal, se forme également, suivant Lieben et Haitinger, lorsqu'on chauffe vers 200 degrés l'acide chélidonique, $C^{14}H^4O^{12}$, ou l'acide hydrochélidonique, $C^{14}H^{10}O^{10}$, avec de l'acide iodhydrique saturé, pendant douze heures. Il fond à 102-103 degrés. Schorlemmer et Dale indiquent 103 degrés pour le point de fusion de l'acide dérivé du subérone ; mais un échantillon de leur acide, cristallisé dans la benzine, ne fond plus qu'à 100 degrés (Baeyer).

III

ACIDE ISOPIMÉLIQUE.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

En saponifiant par la potasse alcoolique le dicyanure d'amylène, Guthrie n'a pu réussir à préparer le sel de potassium de l'acide isopimélique. Par contre, en chauffant au réfrigérant ascendant un mélange de solutions alcooliques formé de cyanure de potassium et de bromure d'amylène, en ayant soin d'ajouter peu à peu de la potasse alcoolique, Bauer et Schuler ont constaté la formation d'ur pimélate, d'après l'équation suivante :

$$C^{10}H^{10}(C^2Az)^2 + 2KHO^2 + 2H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{14}H^{10}K^2O^8.$$

L'acide isopimélique est en cristaux rhombiques, fusibles à 104 degrés ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel calcique*, $C^{14}H^{10}Ca^2O^8$, est une poudre cristalline. 100 parties d'eau froide en dissolvent 0,334, 0,401 à 19 degrés, et seulement 0,308 à l'ébullition.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{10}Ag^2O^8$, est à peine soluble dans l'eau.

IV

ACIDE MÉTAPIMÉLIQUE.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Dans la synthèse précédente, il se forme en même temps, suivant Bauer, un acide amorphe, isomérique. Pour opérer la séparation, on neutralise le mélange par l'ammoniaque, et on ajoute à chaud du chlorure de calcium : le sel calcique de l'acide isopimélique se précipite, tandis que celui de l'acide amorphe reste en dissolution ; on isole ce dernier en épuisant par l'éther la solution préalablement concentrée et acidulée.

C'est une masse vitreuse, incristallisable, présentant d'ailleurs sensiblement les mêmes réactions que l'acide cristallisé. Chauffé à 120-130 degrés avec un excès de brome, et en faisant ensuite bouillir avec de l'eau et de l'oxyde d'argent le produit de la réaction, il se forme un nouvel acide cristallin paraissant avoir pour formule $C^{14}H^{10}O^{10}$.

Le *sel ammoniacal* n'est pas précipité par le sulfate de cuivre.

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{10}Ca^{2}O^{8}$ (à 200 degrés), est une poudre dont 100 parties d'eau dissolvent 4,5 parties à la température de 20 degrés (Bauer).

V

ACIDE β-PIMÉLIQUE.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS. — SELS.

Lorsqu'on oxyde l'huile de ricin par l'acide azotique, la liqueur sirupeuse, après le dépôt des acides bibasiques peu solubles, comme les acide subérique et azélaïque, ne cristallise plus, même après un temps très long ; en l'additionnant d'eau et en saturant par la craie, elle devient jaune foncé, et laisse déposer de l'oxalate de calcium, ainsi qu'une huile brune azotée ; à l'évaporation, elle abandonne ensuite des sels calciques de solubilité croissante. En traitant la masse par l'acide chlorhydrique, il se dépose une huile dense et on obtient des acides bibasiques cristallins, qu'on enlève par un traitement à l'eau bouillante ; les eaux mères en fournissent de nouvelles quantités par concentration, ainsi que par un traitement éthéré. La masse cristalline, après fusion et pulvérisation, est traitée méthodiquement par l'éther et par l'eau. On arrive par ce moyen à séparer les acides subérique, adipique et succinique, peu solubles dans l'éther, puis l'acide azélaïque, peu soluble dans l'eau et soluble dans l'éther. On obtient finalement un acide pimélique qui cristallise dans l'eau en grandes lamelles, tandis que la fusion fournit un gâteau de cristaux rayonnés, présentant la curieuse propriété de se diviser brusquement à l'air en cristaux isolés. Dissous dans l'éther, après fusion, il se dépose à l'évaporation en lames très nettes et non en masses accolées.

Cet acide, qu'on obtient encore dans l'oxydation de l'huile d'arachides, cristallise en lames transparentes, porcelanées lorsqu'elles sont sèches, fusibles à 105°,5-106 degrés, présentant en solution aqueuse les mêmes phénomènes de sursaturation que les acides succinique et adipique.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{10}Ba^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, cristallise en lamelles.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^{10}Pb^{2}O^{8}$, est un précipité pulvérulent.

Le *sel de cuivre* et celui d'*argent* sont sous forme de précipités pulvérulents (Gantter et Hell).

VI

ACIDE DIÉTYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^8 = C^6H^2(C^4H^5)^2O^8$.
Atom... $C^7H^{12}O^4 = (C^2H^5)^2.C(CO^2H)^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

L'éther diéthylique a été préparé par Conrad en prenant pour point de départ l'éther monoéthylmalonique, qu'on transforme d'abord en dérivé sodé en prenant :

Éther monoéthylmalonique..........	30	grammes.
Alcool absolu......................	60	—
Sodium..........................	4gr,6.	

Après la réaction, on ajoute la quantité théorique d'iodure d'éthyle.

L'éther ainsi obtenu est une huile lourde, bouillant à 223 degrés ; saponifié par la potasse, il donne l'acide libre.

L'acide diéthylmalonique cristallise en prismes fusibles à 121 degrés ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; 100 parties d'eau en dissolvent 65 parties à 16 degrés. Chauffé à 170-180 degrés, il se dédouble en acide carbonique et en acide diéthylacétique ; avec le brome et l'eau, vers 150 degrés, il donne les acides diéthyloxalique et diéthylacétique (Guthzeit).

Le *sel de calcium*, $C^{14}H^{10}Ca^2O^8$, qui est cristallin, s'obtient en ajoutant du chlorure de calcium dans une solution ammoniacale concentrée de l'acide.

Le *sel de zinc* est une poudre cristalline.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{10}Ag^2O^8$, est anhydre.

VII

ACIDE BUTYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^8 = C^6H^3(C^8H^9)O^8$.
Atom... $C^7H^{12}O^4 = CH^3.(CH^2)^3.CH(CO^2H)^2$.

PROPRIÉTÉS. — PRÉPARATION. — SELS.

Il a été préparé synthétiquement par Hell et Lumpp en faisant bouillir pendant deux jours l'éther α-bromocaproïque avec une solution dans l'alcool étendu de cyanure double de potassium et de sodium. On saponifie ensuite le liquide filtré par une lessive alcaline bouillante, on sursature par l'acide chlorhydrique, on neutralise par l'ammoniaque et on ajoute du chlorure de calcium. Il se préci-

pite un sel peu soluble qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique, lequel laisse une huile brune, constituée par de l'acide caproïque régénéré ; on précipite de nouveau par l'ammoniaque, on acidule par l'acide chlorhydrique et on épuise le liquide par l'éther ; à l'évaporation, ce dernier abandonne une masse sirupeuse, qui se prend en masse par le refroidissement et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau. Les eaux mères en fournissent une nouvelle quantité qu'on retire en passant par le sel de baryum, peu soluble dans l'eau.

L'acide butylmalonique cristallise en prismes fusibles à 101°,5, pouvant rester en surfusion au-dessous de 90 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ainsi que ses sels, il se colore en rouge ou en violet lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré. A 140 degrés, il perd de l'acide carbonique, et à 150 degrés il ne reste que de l'acide caproïque, qui distille à 203-205 degrés : propriété qui le distingue nettement de l'acide pimélique ordinaire, qu'on peut sublimer ou distiller sans décomposition.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^{10}Ba^2O^8$, cristallise en lamelles blanches, qui paraissent moins solubles à chaud qu'à froid. 100 parties d'eau en prennent 2,98 parties à 24 degrés.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^{10}Pb^2O^8$, est un précipité blanc, cristallin, fort peu soluble, car 100 parties d'eau n'en dissolvent que 0,0112 à la température de 20 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^{10}Cu^2O^8 + H^2O^2$, est en petites lamelles bleues, perdant leur eau de cristallisation à 110 degrés. 100 parties d'eau en prennent 0,0866 à 22 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{10}Ag^2O^8$, est un précipité pulvérulent, dont 0,119 exigent 100 parties d'eau à 23 degrés pour se dissoudre (Hell, Lumpp).

VIII

ACIDE ISOBUTYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^8 = C^6H^3(C^8H^9)O^8$.
Atom... $C^7H^{12}O^4 = (CH^3)^2.CH.CH^2.CH(CO^2H)^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Préparé par Guthzeit en traitant l'éther malonique sodé par l'iodure d'isobutyle, ce qui fournit l'éther correspondant qu'on saponifie par les alcalis.

L'acide libre est cristallisable, fusible à 107 degrés, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les *sels de calcium* et *d'argent* sont des précipités insolubles dans l'eau (Hjelt).

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{14}H^{12}O^8)$, en atomes :

$$C^{11}H^{20}O^4 = C^7H^{10}O^4(C^2H^5)^2,$$

bout à 225 degrés ; sa densité à 16 degrés est égale à 0,903. Traité par le chlore, il donne un dérivé chloré, $2\,C^4H^4(C^{14}H^{11}ClO^8)$, qui bout à 245-247 degrés, et dont la densité à 15 degrés est de 1,091 (G.).

IX

ACIDE PROPYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^8 = C^8H^5(C^6H^7)O^8$.
Atom... $C^7H^{12}O^4 = CH^3.CH^2.CH^2.CH(CO^2H).CH^2.CO^2H$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Waltz a transformé le malonate d'éthyle en éthényltricarbonate d'éthyle ; ce dernier, traité à son tour par l'éthylate de sodium et l'iodure de propyle, engendre le propyléthényltricarbonate d'éthyle :

$$3\,C^4H^4(C^{16}H^{12}O^{12}),$$

huile incolore, bouillant vers 180 degrés, donnant à la saponification l'acide correspondant. Celui-ci cristallise en fines aiguilles, fusibles à 148 degrés ; la chaleur le transforme en acide propylsuccinique par perte d'acide carbonique :

$$C^{16}H^{12}O^{12} = C^2O^4 + C^{14}H^{12}O^8.$$

L'acide propylsuccinique se dépose d'une solution aqueuse en masses cristallines, fusibles à 91 degrés.

Le *sel neutre d'ammonium* précipite par le nitrate d'argent les acétates de plomb et de cuivre.

X

ACIDE PROPYLIDÈNE-DIACÉTIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{12}O^8 = C^6H^4(C^4H^4O^4)^2$.
Atom... $C^7H^{12}O^4 = CH^3.CH^2.CH(CH^2.CO^2H)^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Obtenu synthétiquement par Komnenos en chauffant un mélange à poids égaux d'acide malonique, d'aldéhyde propionique et d'acide acétique :

$$2\,C^6H^4O^8 + C^6H^6O^2 = 2\,C^2O^4 + H^2O^2 + C^{14}H^{12}O^8.$$

Dans cette réaction, il y a également formation d'acide propylidène-acétique. L'acide éthylglutarique est contenu dans la portion du produit qui passe de 240 à 300 degrés ; on soumet cette portion à la distillation dans la vapeur d'eau, on évapore ensuite le résidu au bain-marie et on le fait cristalliser dans le chloroforme.

Il cristallise en petits prismes, fusibles à 66-67 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme ; il passe à la distillation sans altération (K.).

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE PIMÉLIQUE ET DE SES ISOMÈRES.

Arppe. — Sur quelques produits d'oxydation des corps gras. *Soc. chim.*, V, 59.

Baeyer. — Transformation de l'acide furonique en acide pimélique. *Soc. chim.*, XXX, 77

Bauer. — Sur les acides piméliques. *Soc. chim.*, XL, 538.

Bauer et Schuler. — Synthèse de l'acide isopimélique. *Soc. chim.*, XXX, 517.

Bromeïs. — Sur l'acide pimélique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXV, 104.

Conrad. — Dérivés mono et bisubstitués de l'acide malonique. *Soc. chim.*, XXXIII, 70.

Dale et Schorlemmer. — Sur le subérone et son oxydation par l'acide nitrique. *Soc. chim.* XXII, 516.

Gantter et Hell. — Sur la présence d'un acide pimélique dans les produits d'oxydation de l'huile de ricin. *Soc. chim.*, XLV, 445.

Gerhardt. — Sur l'acide pimélique de Laurent. *Revue scientifique*, XIX, 12.

Grabowski et Hlasiwetz. — Décomposition de l'acide camphorique par la potasse en fusion. *Soc. chim.*, X, 289.

Guthzeit. — Sur les acides diéthylmalonique et butylmalonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*

Haitinger et Lieben. — Réaction de l'acide chélidonique. *Soc. chim.*, XLIII, 489.

Hell et Lumpp. — Sur un nouvel acide pimélique, l'acide butylmalonique normal. *Soc. chim.*, XLV, 446.

Hjelt. — Identité de l'acide isopropylsuccinique et de l'acide pimélique préparé au moyen de l'acide camphorique. *Soc. chim.*, XLII, 585.

Kachler. — Cristallisation et dérivés de l'acide pimélique; anhydride pimélique. *Soc. chim.*, XXI, 466.

Komnenos. — Action de l'aldéhyde propylique sur l'acide malonique, en présence de l'acide acétique. *Soc. chim.*, XL, 470.

Laurent. — Action de l'acide nitrique sur l'acide oléique. *Ann. chim. et phys.*, LXVI, 163 (1837).

Marsch. — Acide pimélique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXIV, 121.

Mielck. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acide térébique. *Soc. chim.*, XXVI, 400.

Roser. — Acide isopropylsuccinique ou pimélique. *Soc. chim.*, XLII, 469.

Sacc. — Action de l'acide nitrique sur l'huile de lin. *Soc. chim.*, LI, 221.

Waltz. — Sur les acides propyl et isopropylsucciniques. *Soc. chim.*, XXXVIII, 197.

VII

ACIDES $C^{16}H^{14}O^{8}$.

I

ACIDE SUBÉRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{14}O^{4}$.

HISTORIQUE.

L'acide subérique a été signalé pour la première fois, en 1781, par Brugnatelli, parmi les produits d'oxydation du liège (*suber*, liège) au moyen de l'acide azotique; il a ensuite été étudié par Bouillon-Lagrange, Chevreul, Laurent, Brandes et Boussingault; sa composition a été déterminée par Bussy. Ses sels ont été étudiés par Arppe, Gantter et Hell ; ses dérivés substitués par Gal et Gay-Lussac, Gantter et Hell, Rempel. On ne connaît actuellement que cinq isomères, décrits par Hell, Mülhäuser, Schüle, Wittekind, Wurtz.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide subérique prend naissance lorsqu'on oxyde par l'acide azotique le liège (Brugnatelli, Chevreul), l'acide oléique (Laurent, Bromeïs), l'acide stéarique (Bromeïs); les huiles de lin (Sacc), de ricin (Tilley), d'amandes (Arppe); le beurre de coco (Wirz), l'acide palmitolique (Schröder), la paraffine (Pouchet).

Pour le préparer au moyen du liège, on introduit dans une cornue 1 partie de cette substance râpée, puis 6 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,26; on chauffe tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, en ayant soin de cohober de temps à autre le produit distillé; le liège se boursoufle, se dissout peu à peu, et la liqueur est bientôt surnagée d'une matière cireuse; on filtre, on évapore au bain-marie en consistance sirupeuse, on ajoute de l'eau bouillante, on filtre de nouveau, puis on concentre jusqu'à formation d'un dépôt blanc et pulvérulent, qu'on purifie dans l'eau bouillante. L'eau mère laisse déposer par concentration de l'acide oxalique.

Ce procédé étant peu avantageux, il est préférable de se servir d'un corps gras, comme l'huile de ricin, ou d'un acide gras, comme l'acide stéarique ou mieux l'acide oléique.

On fait bouillir 1 partie d'acide stéarique ou d'huile de ricin avec 2 ou 3 par-

ties d'acide nitrique, d'une densité de 1,25; on ajoute de temps en temps de l'acide, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Il est bon de cohober de temps en temps le liquide distillé et de maintenir l'ébullition jusqu'à dissolution complète; on réduit alors la liqueur à la moitié de son volume et on l'abandonne dans un endroit frais: l'acide subérique se dépose, tandis que les autres produits d'oxydation plus solubles restent en dissolution. On laisse égoutter la masse dans un entonnoir bouché avec des fragments de verre ou d'amiante, on la lave avec un peu d'eau et on la purifie par plusieurs dissolutions dans l'eau bouillante. Pour avoir un produit tout à fait pur, on fait fondre le produit, on le pulvérise et on le traite successivement par 10 parties d'éther, jusqu'à ce que le résidu cristallise nettement dans l'eau bouillante. L'éther enlève surtout de l'acide azélaïque (Arppe).

PROPRIÉTÉS.

A l'état de pureté, l'acide subérique cristallise dans l'eau en longues aiguilles ou en tablettes irrégulières, fusibles à 140 degrés; entre 150 et 160 degrés, il se sublime, mais en s'altérant partiellement; à une température plus élevée, vers 300 degrés, il passe en partie à la distillation, sans former d'anhydride, et la vapeur d'eau ne favorise pas sa volatilité. 100 parties d'eau à 15°,5 ne prennent que 0,142 d'acide subérique (Gantter et Hell). Lorsque l'acide subérique n'est pas parfaitement pur, lorsqu'il contient, par exemple, de l'acide azélaïque, son point de fusion est abaissé; il est alors sous forme d'une poudre blanche, terreuse, inodore, à faible saveur acide. Il se dissout dans 4 à 5 parties d'alcool anhydre; 100 parties d'éther à 15 degrés en prennent 0,809 (G. et H.); il est très soluble à chaud dans l'essence de térébenthine et peut être incorporé aux huiles fixes; mais il est insoluble dans le chloroforme.

Fondu avec la potasse caustique, il dégage de l'hydrogène sans noircir et laisse un résidu qui dégage l'odeur de l'acide acétique lorsqu'on l'additionne d'acide sulfurique. Chauffé graduellement avec de la baryte et du sable, il passe à la distillation de l'hydrure d'hexylène (Riche) :

$$C^{16}H^{14}O^{8} = 2C^{2}O^{4} + C^{12}H^{14}.$$

Distillé avec de la chaux, il perd de l'acide carbonique et de l'eau, pour engendrer du subérone (Gerhardt) :

$$C^{16}H^{14}O^{8} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{14}H^{12}O^{2}.$$

Avec le chlore, l'attaque est vive et la masse noircit aisément; mais en modérant la réaction, il y a formation de produits de substitution.

SELS.

L'acide subérique est un acide bibasique dont les sels solubles sont précipitables par les acides minéraux ; ils se décomposent à la distillation sèche en fournissant parfois un sublimé d'acide subérique. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables ; il en est de même des sels alcalino-terreux, qui sont moins solubles ; les autres sont insolubles ou à peine solubles.

Le *subérate d'ammonium*, $C^{16}H^{12}(AzH^4)^2O^8$, se dépose en cristaux anhydrides, quadratiques, lorsqu'on opère la dessiccation sous la cloche sulfurique. Il perd de l'ammoniaque au-dessus de 100 degrés et se transforme partiellement en acide subéramique. 100 parties d'eau à 25 degrés en dissolvent 37,83 parties (Gantter et Hell).

Le *sel sodique*, $C^{16}H^{12}Na^2O^8 + Aq$, est une masse mamelonnée, efflorescente, dont 100 parties d'eau dissolvent 49,91 parties à 14 degrés (G. et H.).

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^{12}K^2O^8$, cristallise en lamelles anhydres, d'un aspect gras. 100 parties d'eau à 14 degrés en dissolvent 84,66 parties (G. et H.).

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{12}Ba^2O^8$, est une poudre cristalline, dont 100 parties d'eau à 7,°5 prennent 2,19, et seulement 1,8 à 100 degrés (G. et H.).

Le *sel de strontium*, qui présente les mêmes caractères que le précédent, est un peu plus soluble. 100 parties d'eau en dissolvent 2,9 à 14 degrés et 1,9 à 100 degrés (G. et H.).

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{12}Ca^2O^8 + H^2O^2$, est une poudre cristalline, dont 100 parties d'eau dissolvent 0,62 de sel anhydre à 14 degrés, et 0,423 à 100 degrés (G. et H.).

Le *sel de magnésium*, $C^{16}H^{12}Mg^2O^8 + 3\,H^2O^2$, qui se prépare par neutralisation directe, perd son eau de cristallisation à 110 degrés. 13,54 de sel anhydre se dissolvent dans 100 parties d'eau, à la température de 20 degrés (G. et H.).

Le *sel d'aluminium basique*, $(C^{16}H^{12}O^8)^2Al^2O^3$, est sous forme d'un précipité volumineux, à peine soluble dans l'eau. On obtient de même, sous forme d'un précipité brun, un *subérate ferrique basique* $(C^{16}H^{12}O^8)^5Fe^4O^6$.

Le *sel de manganèse*, $C^{16}H^{12}Mn^2O^8 + 3\,H^2O^2$, est en lamelles rougeâtres, perdant à 110 degrés leur eau de cristallisation. 100 parties d'eau dissolvent 1,08 de sel anhydre, à la température de 13 degrés.

Les *sels de nickel* et *de cobalt*, qu'on obtient par saturation directe, retiennent quatre molécules d'eau. Le premier est en croûtes cristallines vertes ; le second forme des lamelles brillantes, rougeâtres, devenant d'un bleu violet foncé par la dessiccation. 100 parties d'eau dissolvent 1,26 à 18 degrés de sel de nickel anhydre ; 1,98 de sel de cobalt, mais seulement 0,85 à 100 degrés.

Le *sel de zinc* est un précipité anhydre, cristallin. L'eau à 14 degrés n'en prend que 0,04 pour 100.

Le *sel de cadmium*, $C^{16}H^{12}CdO^8 + H^2O^2$, est en fines lamelles, deux fois plus solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^{12}Cu^2O^8 + H^2O^2$, est un précipité bleu vert, devenant

peu à peu cristallin en fixant une molécule d'eau en plus et en prenant alors une teinte bleu d'outremer; il devient vert à la dessiccation. 100 parties d'eau à 16 degrés ne prennent que 0,024 de sel anhydre.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^{12}Pb^2O^8$, est un précipité blanc, pulvérulent, anhydre, à peine soluble dans l'eau, puisque 100 parties d'eau à 16 degrés n'en prennent que 0,008. Arppe a signalé un sel basique, $C^{16}H^{12}Pb^2O^8 + 4PbO$.

Le *sel d'argent* et le *sel mercureux* présentent les mêmes caractères. 100 parties d'eau ne dissolvent que 0,0075 du premier à 8 degrés.

Le *sel mercurique*, $C^{16}H^{12}Hg^2O^8$, est une poudre cristalline, dont 100 parties d'eau à 7°,5 prennent 0,012 (G. et H.).

L'*éther méthylique*, $2C^2H^2(C^{16}H^{14}O^8)$, est un liquide qui a pour densité 1,014 à 18 degrés (Laurent).

L'*éther éthylique*, $2C^4H^4(C^{16}H^{14}O^8)$, bout à 282 degrés; sa densité à 15 degrés est de 1,003 (Laurent), de 0,98516 (Perkin). Il se transforme en *éther chlorosubérique*, $2C^4H^4(C^{16}H^{12}Cl^2O^8)$, sous l'influence du chlore.

ACIDE CHLOROSUBÉRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{13}ClO^8$.
Atom... $C^8H^{13}ClO^4$.

Suivant Bauer et Gröger, lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans l'acide subérique fondu, il se dégage de l'acide chlorhydrique; il se forme d'abord un produit qui, traité par l'éther en quantité suffisante pour dissoudre le tout, laisse un résidu contenant 3 pour 100 de chlore. Le résidu de la solution éthérée, épurée plusieurs fois par l'éther, donne finalement un soluté qui ne renferme plus d'acide subérique. Cette solution, évaporée et desséchée sous la cloche sulfurique, laisse une masse sirupeuse constituant un dérivé monochloré, beaucoup plus soluble que l'acide subérique. Bouilli avec une solution de cyanure de potassium, ensuite pendant dix heures avec de la potasse, il se transforme en un acide tribasique, ayant pour formule $C^{18}H^{14}O^{12}$.

Dérivés bromés.

ACIDE BROMOSUBÉRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{13}BrO^8$.
Atom... $C^8H^{13}BrO^4$.

On chauffe en tubes scellés, au bain-marie, 10 parties d'acide subérique avec 0,05 de phosphore rouge et 3 centimètres cubes de brome, jusqu'à ce que le contenu des tubes ait pris une couleur jaune; on évapore pour chasser l'acide bromhydrique et on reprend par l'eau chaude à 70 degrés, qui ne dissout que

le dérivé monobromé, l'acide dibromé étant insoluble. On purifie le produit par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude (Gantter et Hell).

L'acide monobromosubérique se sépare de ses solutions aqueuses sous forme d'un liquide huileux, incolore, qui se fige lentement en une masse cristalline, mal définie. Il fond à 100-101 degrés. Il est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, à peine dans l'éther de pétrole, la ligroïne et le sulfure de carbone.

Traité par la potasse alcoolique, il perd de l'acide bromhydrique et se convertit en un acide bien cristallisé, fusible à 165-170 degrés, l'*acide suberconique;* avec l'argent humide, on obtient un acide cristallin, fusible à 137 degrés, l'acide *oxysubérique*.

ACIDE DIBROMOSUBÉRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}Br^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{12}Br^{2}O^{4}$.

Obtenu par Hell et Gantter en opérant comme ci-dessus, mais en doublant la proportion de brome.

Il cristallise en prismes blancs, groupés en étoile, fusibles à 173 degrés, peu solubles dans l'eau froide, encore moins dans le pétrole, mais très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Avec la potasse alcoolique il fournit un acide liquide; avec l'oxyde d'argent, un acide difficilement cristallisable, qui paraît être l'acide dioxysubérique.

II

ACIDE ISOSUBÉRIQUE.

Suivant Hell et Mühlhäuser, lorsqu'on chauffe en tubes scellés, ou au réfrigérant ascendant, l'éther bromobutyrique avec de la poudre d'argent, il se forme plusieurs produits, notamment deux éthers subériques isomériques, dont on isole les acides par saponification au moyen de l'acide bromhydrique, d'une densité de 1,65. La séparation des deux acides cristallisables s'opère assez facilement en se basant, soit sur leur différence de solubilité dans l'eau, soit en passant par les sels potassiques.

1° *Acide α.* — L'*acide à point d'ébullition élevé* cristallise en aiguilles plumeuses, microscopiques, incolores, fusibles à 184-185 degrés; il se solidifie par le refroidissement en une masse vitreuse, qui devient peu à peu cristalline. Il se sublime partiellement sans décomposition, tandis qu'une autre portion passe à l'état d'anhydride. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel d'ammonium* est stable et se dépose par l'évaporation au bain-marie

de sa dissolution. Toutefois, par une évaporation très lente, il fournit de gros cristaux, probablement un *sel acide*.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{12}Ag^2O^8$, est un précipité pulvérulent, qui ne s'altère pas à la lumière.

L'*éther éthylique* est difficilement saponifiable par l'acide bromhydrique, même à la température de 100 degrés.

2° *Acide* β. — L'*acide facilement fusible* cristallise en gros cristaux bien définis, fusibles à 107 degrés. A la distillation, il se convertit en un anhydride huileux, ayant l'odeur des acides gras. Il est assez soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool et l'éther.

Le *sel d'ammonium* est beaucoup plus soluble que celui de l'acide α. Il ne cristallise que difficilement.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{12}Ag^2O^8$, s'altère sensiblement à la lumière.

L'*éther éthylique* est facilement saponifié à chaud par l'acide bromhydrique.

Les deux acides α et β diffèrent entre eux comme les deux acides obtenus dans la réaction de l'argent pulvérulent sur l'éther isobutyrique monobromé (H. et M.).

III

'ACIDE PENTYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^8$.
Atom... $C^8H^{14}O^4 = CH^3.(CH^2)^4.CH(CO^2H)^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Il a été préparé synthétiquement par Hell et Schüle en prenant pour point de départ l'acide œnanthylique, dérivé par oxydation de l'œnanthol. On chauffe cet acide en vase clos, à 120-125 degrés, avec une quantité équimoléculaire de brome, jusqu'à ce que la couleur du brome ait disparu et que le contenu des tubes ait pris une teinte jaune, ce qui fournit l'acide monobromé, qu'on transorme en son éther éthylique; on distille ce dernier dans un courant de vapeur d'eau et on change de récipient lorsque la portion huileuse qui passe à la distillation est plus dense que l'eau.

Le monobrométhylate d'éthyle ainsi préparé :

$$C^4H^4(C^{14}H^{13}BrO^4),$$

est un liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur agréable de fruits. Il bout à 220-225 degrés, en se décomposant partiellement; sa densité est de 1,211 à la température de 19°,4. Bouilli pendant deux jours, en solution alcoolique, avec du cyanure de potassium dissous dans l'alcool faible, on le saponifie à l'ébullition par la potasse, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégage-

ment d'ammoniaque; on chasse l'alcool, on ajoute de l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique, on sursature par l'ammoniaque et on évapore en présence du chlorure du calcium, on sépare les produits ulmiques colorés en dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique et précipitant plusieurs fois par l'ammoniaque le sel de calcium. Finalement, on enlève par l'éther l'acide mis en liberté et on le purifie par cristallisation.

L'acide pentylmalonique est alors en beaux prismes incolores, appartenant au système triclinique. Il fond à 82 degrés et ne se solidifie que vers 69 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé vers 130-140 degrés, il se dédouble en acides carbonique et œnanthylique :

$$C^{16}H^{14}O^8 = C^2O^4 + C^{14}H^{14}O^4.$$

Le *sel de calcium* est sous forme d'une poudre cristalline, dont 100 parties d'eau à 18 degrés dissolvent 0,044.

Le *sel de strontium* est un peu plus soluble : 100 parties d'eau à 16 degrés en prennent 0,091, et seulement 0,074 à 100 degrés.

Le *sel de baryum* est un précipité floconneux, opaque. 100 parties d'eau à 26 degrés en dissolvent 0,603, et 0,66 à 100 degrés.

Le *sel de cadmium* est encore moins soluble : 100 parties d'eau à 18 degrés n'en prennent que 0,0173.

Le *sel de plomb*, qui est anhydre comme les précédents, est à peine soluble : 0,008 pour 100 parties d'eau à 20 degrés.

Le *sel d'argent* est une poudre floconneuse, également fort peu soluble dans l'eau (H. et S.).

IV

ACIDE TÉTRAMÉTHYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^8 = C^8H^2(C^2H^3)^4O^8$.
Atom... $C^8H^{14}O^4 = (CH^3)^4.C^2(CO^2H)^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Obtenu synthétiquement par Hell et Wittekind, en prenant pour point de départ l'acide butylique, qui résulte de l'oxydation de l'alcool butylique de fermentation par le bichromate de potassium. On le transforme en éther monobromé, qu'on éthérifie au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. L'isobutyrate d'éthyle monobromé, ainsi formé, est un liquide incolore, peu réfringent, doué d'une odeur éthérée et d'une saveur brûlante, bouillant à 158-159 degrés. On le chauffe en tubes scellés, à 120-130 degrés, avec de l'argent très divisé; on sépare le bromure d'argent et on soumet le liquide à la distillation fractionnée : la moitié du produit passe au-dessous de 200 degrés, le quart de 200 à 250 degrés, et le reste au-dessus de 250 degrés. Le rende-

ment en produits intermédiaires est augmenté lorsqu'on opère en présence de l'iodure d'éthyle, bien que ce corps ne paraisse pas prendre part à la réaction.

Après plusieurs rectifications, on recueille un produit qui passe à 230-231 degrés, présentant la composition d'un éther tétraméthylsuccinique. C'est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur pénétrante, ayant pour densité 1,012 à zéro et 1,0015 à 13°,5. Saponifié par la potasse alcoolique, il fournit un sel potassique qu'on neutralise par l'acide sulfurique; l'éther enlève l'acide mis en liberté. On purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

L'acide tétraméthylsuccinique cristallise en petites tables quadratiques, compactes, pyramidées. Il fond à 95 degrés et se volatilise au-dessus de 100 degrés en lamelles légères. Il se dissout peu dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. 100 parties d'eau à 11 degrés en prennent 2,2.

Les *sels d'ammonium, de potassium, de sodium*, sont très solubles et cristallisent difficilement. Lorsqu'on évapore au bain-marie la solution du sel ammoniacal, il reste un corps peu soluble, sans doute un sel acide mélangé d'acide libre.

Les *sels de baryum, de calcium* et *de plomb* sont des précipités blancs, volumineux.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert bleuâtre.

Le *sel d'argent* est sous forme d'un précipité bleu, pulvérulent, brunissant rapidement à la lumière. 1 litre d'eau à 10 degrés ne dissout que 0,4 de ce sel (H. et W.).

V

ACIDE DIÉTHYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^8 = C^8H^4(C^4H^5)^2O^8$.

Atom ... $C^8H^{14}O^4 = \begin{array}{l} CH^3.CH^2.CH.CO^2H \\ \quad\quad\quad\; | \\ CH^3.CH^2.CH.CO^2H. \end{array}$

ÉTHER DIÉTHYLSUCCINIQUE.

On ne connaît que l'éther éthylique obtenu par Hell en chauffant au bain-marie l'éther iodobutyrique avec de l'argent divisé, en présence de l'iodure de méthyle, qui n'entre pas en réaction. A la distillation fractionnée, il passe au-dessous de 200 degrés de l'éther butyrique, et la majeure partie du produit distille à 230-240 degrés, puis, après rectification, à 233-235 degrés. Ce produit, qui possède la composition d'un subérate d'éthyle, est un liquide oléagineux, à odeur faiblement éthérée; il est insoluble dans l'eau, d'une densité de 0,991 à 15 degrés. Soumis à la saponification, il doit fournir, d'après son mode de préparation, un acide éthylsuccinique.

VI

ACIDE DIALDANIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{14}O^{8}$.

Atom... $C^{8}H^{14}O^{4} = \begin{matrix} CH.CH^{2}.CH(OH).CH^{3} \\ \| \\ CH.CH(OH).CH^{2}.CO^{2}H. \end{matrix}$

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Le dialdane de Wurtz, $C^{16}H^{14}O^{6}$, qui résulte d'une déshydratation partielle de l'aldol :

$$2C^{8}H^{8}O^{4} = H^{2}O^{2} + C^{16}H^{14}O^{6},$$

réduit énergiquement les sels d'argent. L'oxyde d'argent le transforme en acide dialdanique, avec dégagement de vapeurs qui rappellent celles de l'acroléine; il en est de même avec le permanganate de potassium. La liqueur, filtrée et concentrée, cède à l'éther un peu de dialdane non attaqué, et laisse à l'évaporation le dialdanate de potassium. On acidule par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther : la solution éthérée abandonne l'acide libre à l'évaporation. On peut aussi décomposer le sel d'argent par l'hydrogène sulfuré, et faire cristalliser la solution.

L'acide dialdanique est en beaux cristaux clinorhombiques, incolores, fusibles à 80 degrés, distillables à 198 degrés, sous une pression de 20 millimètres. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution est très acide. C'est un acide monobasique, donnant, avec les bases, des sels cristallisables, solubles dans l'eau.

Le *dialdanate de potassium*, $C^{16}H^{13}KO^{8}$, s'obtient en saturant l'acide libre par le carbonate de potassium, et en évaporant jusqu'à consistance sirupeuse. L'alcool à 98 degrés le dissout à l'ébullition, et l'abandonne par le refroidissement en cristaux transparents, déliquescents, devenant opaques à l'air.

Le *sel sodique*, $C^{16}H^{13}NaO^{8}$, est en cristaux transparents, lamelleux, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, qui est soluble dans l'alcool, n'a pu être obtenu cristallisé : à l'évaporation, il reste sous forme d'une masse dure, vitreuse; l'éther le précipite de sa solution à l'état pulvérulent.

Le *sel calcique*, $C^{16}H^{13}CaO^{8}$, est sous forme d'une masse cristalline, confuse, très soluble dans l'eau, mais non déliquescente. L'alcool bouillant la dissout et l'abandonne par le refroidissement en mamelons cristallins, hérissés d'aiguilles microscopiques.

Le *sel de zinc* peut être amené à l'état d'une masse sirupeuse, soluble dans l'alcool, devenant peu à peu cristalline.

Le *sel de plomb* est soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent* se précipite sous forme d'un magma cristallin par l'addition de nitrate d'argent à une solution du sel potassique. On l'obtient d'ailleurs directement lorsqu'on fait réagir l'oxyde d'argent sur le dialdane. L'eau bouillante le dissout et l'abandonne par le refroidissement en houppes incolores et cristallines; il est à peine soluble dans l'alcool absolu (Wurtz).

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE SUBÉRIQUE ET DE SES ISOMÈRES.

Arppe. — Acide subérique d'oxydation. *Soc. chim.*, V, 58.
Bauer. — Acide chlorosubérique. *Soc. chim.*, XXXV, 236; XL, 539.
Bouillon-Lagrange. — Mémoire sur le liège. *Ann. chim. et phys.*, XXIII, 42 (1797).
Boussingault. — Oxydation du liège. *Journal de chimie médicale*, XII, 118.
Brandes. — Sur l'acide subérique. *Journal Schweiger*, XXXII, 393.
Bromeïs. — Acide subérique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXV, 89, 96.
Brugnatelli. — *Elementi di chimica*, di Brugnatelli, II, 106. *Journ. de Crell*, I, 145 (1781).
Bussy. — Analyse de l'acide subérique. *Journ. Pharm.*, VIII, 107 (1822).
Chevreul. — Action de l'acide nitrique sur le liège. *Ann. chim. et phys.*, 323 (1807). Sur un moyen d'analyser plusieurs matières végétales et le liège en particulier, *ibid.*, XCVI, 141 (1815).
Dale. — Acides subérique et azélaïque. *Soc. chim.*, III, 298.
Dale et Schorlemmer. — Distillation de l'acide subérique avec la chaux. *Soc. chim.*, XXII, 506.
Gal et Gay-Lussac. — Dérivés bromés de l'acide subérique. *Soc. chim.*, XIV, 10.
Gantter et Hell. — Recherches sur l'acide subérique d'oxydation. *Soc. chim.*, XXXV, 567.
Hell. — Essai de synthèse d'un éther subérique. *Soc. chim.*, XIX, 365.
Hell et Dieterle. — Séparation des acides subérique et adipique. *Deuts. chem. Gesell.*, XVII, 2221.
Hell et Mülhauser. — Action de l'argent sur l'acide bromobutyrique. *Soc. chim.*, XXXIV, 570, 572.
Hell et Rempel. — Acide dibromosubérique. *Deuts. chem. Gesell.*, XVIII, 814.
Hell et Schüle. — Acide pentylmalonique normal. *Soc. chim.*, XLVI, 7.
Hell et Wittekind. — Synthèse de l'acide tétraméthylsuccinique. *Soc. chim.*, XXII, 297.
Laurent. — Action de l'acide nitrique sur l'acide oléique. *Ann. chim. et phys.*, LXVI, 157 (1837).
Pouchet. — Oxydation de la paraffine. *Soc. chim.*, XXIII, 112.
Riche. — Action de la baryte sur l'acide subérique. *Ann. chim. et phys.*, LIX, 432.
Sacc. — Formation de l'acide subérique dans l'oxydation de l'huile de lin. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LI, 226.
Schröder. — Action de l'acide azotique fumant sur l'acide palmitolique. *Soc. chim.*, IX, 377.
Spiegel. — Acide chlorosubérique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 200.
Tilley. — Préparation de l'acide subérique au moyen de l'huile de ricin. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXIX, 166.
Wirz. — Oxydation du beurre de coco. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIV, 271.
Wurtz. — Sur quelques dérivés de l'aldol: acide dialdanique. *Soc. chim.*, XXVIII, 169.

VIII

ACIDES $C^{18}H^{16}O^{8}$.

I

ACIDE AZÉLAIQUE NORMAL.

Équiv... $C^{18}H^{16}O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{16}O^{4} = CO^{2}H.(CH^{2})^{7}.CO^{2}H$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

L'acide butyrique normal se combine au furfurol, $C^{10}H^{4}O^{4}$, pour former l'acide *furfurangélique :*

$$C^{10}H^{4}O^{4} + C^{8}H^{8}O^{4} = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{10}O^{6}.$$

Cet acide incomplet se transforme par hydrogénation en *acide furfurovalérique*, lequel, traité par le brome et l'oxyde d'argent, se change en *acide butyrofuronique*, $C^{18}H^{12}O^{10}$, homologue supérieur de l'acide furonique de Baeyer, $C^{14}O^{8}O^{10}$.

Pour obtenir l'acide azélaïque normal de Tönnies, on chauffe, pendant six heures, à 195-200 degrés, 1 partie d'acide butyrofuronique, avec 7 à 8 parties d'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés et 0,5 de phosphore rouge. On décolore par l'acide sulfureux, et on traite le résidu par un peu d'eau bouillante : l'acide azélaïque cristallise par le refroidissement.

Purifié par cristallisation dans le chloroforme, l'acide azélaïque est sous forme de belles aiguilles, très fines, fusibles à 117-118 degrés.

II

ACIDE AZÉLAIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{16}O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{16}O^{4}$.

SYN. — *Acide lépargylique, Acide anchoïque, Acide azélique.*

HISTORIQUE.

L'acide azélaïque a été signalé pour la première fois par Laurent, en 1837, parmi les produits d'oxydation de l'acide oléique au moyen de l'acide azotique. Laurent indique que son acide est plus fusible que l'acide subérique, et que les

azélaïates de baryum, de strontium et de magnésium sont solubles dans l'alcool, alors que les subérates correspondants y sont insolubles. Dans des recherches précises sur l'oxydation des corps gras, Arppe a démontré l'existence de l'acide azélaïque. Il a émis l'opinion qu'il était identique avec l'*acide lépargylique*, obtenu par Wirz en oxydant les acides gras de l'huile de coco, et aussi avec l'*acide anchoïque*, trouvé par Buckton parmi les produits d'oxydation de la cire de Chine. En effet, dans les conditions où se produit l'acide anchoïque, Arppe a obtenu l'acide azélaïque. L'acide azélaïque a été étudié par Grote, Hell et Gantter.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

L'acide azélaïque se prépare comme l'acide subérique, en oxydant l'huile de ricin par l'acide nitrique, selon le procédé de Arppe. Grote conseille de faire couler lentement l'huile dans une cornue spacieuse contenant de l'acide azotique chaud, et de continuer l'opération jusqu'à ce que l'action s'arrête; on chasse l'excès d'acide par concentration, et on recueille une masse grenue, qu'on lave à l'eau et qu'on soumet à une précipitation fractionnée à chaud par le chlorure de calcium, après avoir neutralisé la solution par l'ammoniaque. L'acide azélaïque se trouve dans les premiers précipités. Hell et Gantter conseillent de séparer l'acide subérique au moyen de l'éther froid, dans lequel il est peu soluble; la portion soluble dans l'éther est ensuite précipitée à l'état de sel calcique. On peut aussi passer par le sel de magnésium, qu'on purifie par cristallisation, et qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

L'acide azélaïque cristallise en grosses lamelles ou en fines aiguilles, fusibles à 106 degrés (Arppe). Il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. Il exige, pour se dissoudre, 700 parties d'eau à 15 degrés (Arppe), et seulement 389 parties à 10 degrés, suivant Grote. D'après Gantter et Hell, 100 parties d'eau à 12 degrés en prennent 0,108; 100 parties d'éther à 11 degrés, 1,88, et 2,68 à 15 degrés. Il passe à la distillation vers 360 degrés, sans fournir d'anhydride.

L'acide nitrique concentré et chaud l'oxyde lentement et le transforme en plusieurs composés plus simples, notamment en acide succinique. Chauffé avec de la baryte, il donne de l'acide carbonique et des carbures d'hydrogène, parmi lesquels domine l'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$ (Dale); avec la chaux, on obtient des résultats analogues (Dale et Schorlemmer); l'acide sulfurique l'attaque à chaud : le mélange noircit, et il se dégage de l'acide sulfureux (Arppe).

AZÉLAÏATES.

L'acide azélaïque, quoique faiblement acide, chasse l'acide carbonique de ses combinaisons. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, tandis que ceux qu'il forme avec les métaux proprement dits sont peu solubles ou insolubles. Tous sont décomposés par l'acide azotique et par l'acide chlorhy-

drique. Avec les sels solubles, le chlorure de calcium fournit un précipité cristallin, caractéristique, moins soluble à chaud qu'à froid; le chlorure de fer, un précipité rouge-brique; le sulfate de cuivre, un précipité bleu verdâtre; une solution ammoniacale, étendue, se trouble quand on la chauffe avec du chlorure de baryum. Les azélaïates sont plus solubles dans l'eau que les subérates correspondants; généralement, ils sont plus solubles à froid qu'à chaud.

Le *sel d'ammonium*, $C^{18}H^{15}(AzH^4)O^8$, cristallise en lamelles qui sont moins solubles dans l'eau que celles du sel neutre. Arppe le prépare en traitant à chaud l'acide azélaïque cristallisé par une solution concentrée d'ammoniaque. Il est alors sous forme d'une fine poudre cristalline, peu soluble dans l'alcool.

Le *sel neutre*, $C^{18}H^{14}(AzH^4)^2O^8$, est en lamelles, qui perdent de l'ammoniaque sous la cloche sulfurique pour se transformer en sel acide.

Le *sel de potassium*, $C^{18}H^{15}KO^8 + C^{18}H^{16}O^8$, est un agrégat cristallin, peu soluble dans l'eau (G. et H.).

Le *sel acide*, $C^{18}H^{15}KO^8$, est plus soluble (G. et H.).

Le *sel neutre*, $C^{18}H^{14}K^2O^8$, cristallise en lamelles (G. et H.). Arppe l'a obtenu en fines aiguilles hydratées, ayant pour formule :

$$C^{18}H^{14}K^2O^8 + 2H^2O^2.$$

Il perd, à 100 degrés, son eau de cristallisation.

Le *sel sodique*, $C^{18}H^{14}Na^2O^8 + H^2O^2$, s'obtient en saturant l'acide par le carbonate de sodium, et en évaporant la solution. Il cristallise en paillettes ou en feuillets transparents, brillants, dont la forme n'a pu être définie.

La *combinaison double*, $C^{19}H^{15}NaO^8 + C^{18}H^{14}Na^2O^8$, est sous forme d'une poudre cristalline; elle prend naissance en présence d'un excès d'acide.

Le *sel neutre de baryum*, $C^{18}H^{14}Ba^2O^8 + H^2O^2$, est sous forme d'une poudre blanche, très pesante, dont 100 parties d'eau à 26°,5 prennent 0,65 et 0,628 à 100 degrés (G. et H.).

Lorsqu'on neutralise une solution chaude de l'acide par l'eau de baryte, il se forme un précipité grenu, cristallin, répondant à la formule :

$$C^{18}H^{14}Ba^2O^8 + C^{14}H^{15}BaO^8.$$

Lavé à l'eau bouillante, il fournit le sel neutre. Ce dernier prend d'ailleurs naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide azélaïque avec du carbonate de baryum.

Le *sel de strontium*, $C^{18}H^{14}Sr^2O^8 + 2H^2O^2$, s'obtient en dissolvant le carbonate de strontium dans l'acide azélaïque. C'est une poudre blanche, lourde, cristalline, soluble dans l'eau bouillante (A.). 100 parties d'eau à 18 degrés dissolvent 0,93 de sel anhydre, et 0,853 à 100 degrés (G. et H.).

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{14}Ca^2O^8$, se prépare en faisant bouillir l'acide libre avec l'hydrate de chaux, ou en précipitant à chaud le sel ammoniacal par le chlorure de calcium. D'après Grote, une solution d'acide azélaïque, dissoute dans un excès d'ammoniaque, ne donne pas de précipité à froid par le chlorure de calcium; mais, dès qu'on porte le mélange à l'ébullition, il se dépose un sel cristallin, difficilement soluble. 100 parties d'eau à 17°,5 en prennent 0,186, et 0,193 à 100 degrés (G. et H.).

Le *sel de magnésium*, $C^{18}H^{14}Mg^2O^8 + 3\,H^2O^2$, qu'on prépare par saturation au moyen du carbonate de magnésium, est en mamelons cristallins, soyeux. 100 parties d'eau à 18 degrés prennent 3,63 de sel anhydre, et 4,74 à 100 degrés (G. et H.).

Le *sel d'aluminium*, $C^{18}H^{18}O^8 + Al^2O^3$, est un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, qu'on obtient en ajoutant de l'alun dans le sel ammoniacal.

Avec les oxydes métalliques, l'acide azélaïque forme des sels neutres, peu solubles, présentant parfois des colorations caractéristiques.

Le *sel de zinc*, $C^{18}H^{14}Zn^2O^8$, est une poudre cristalline. 100 parties d'eau à 12 degrés en dissolvent 0,026.

Le *sel de cadmium*, $C^{18}H^{14}Cd^2O^8$, est un peu plus soluble : 0,064 pour 100 parties d'eau à 18 degrés.

Les *sels de manganèse* et *de cobalt* sont roses; le *sel de cuivre* est bleu verdâtre; le *sel de chrome*, vert foncé; le *sel de nickel*, vert-pomme. Tandis que le *sel de protoxyde de fer* est blanc, le *sel de peroxyde* est rouge-brique. Les *sels d'argent*, *de plomb*, *de mercure*, *de bismuth* sont blancs. 100 parties d'eau les dissolvent en sels anhydres, suivant Gantter et Hell :

0,006 de sel de plomb à 24 degrés;
0,206 de sel de manganèse à 14 degrés, et seulement 0,108 à 100 degrés;
0,0018 de sel ferreux à 14°,05;
0,693 de sel de cobalt à 13 degrés, et 0,225 à 100 degrés;
0,683 de sel de nickel à 16 degrés, et 0,563 à 100 degrés;
0,010 de sel de cuivre à 23 degrés;
0,0015 de sel d'argent à 14 degrés.

L'*éther méthylique*, $2\,C^2H^2(C^{18}H^{16}O^8)$, en atomes :

$$C^9H^{14}O^4(CH^3)^2,$$

est un liquide jaunâtre, qu'on obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique concentrée de l'acide libre.

L'*éther éthylique*, $2\,C^4H^4(C^{18}H^{16}O^8)$, qui se prépare comme le précédent, est un liquide huileux, incolore, limpide, doué d'une odeur éthérée; il est plus léger que l'eau, bout vers 265 degrés, et brûle avec une belle flamme, sans laisser de résidu.

BIBLIOGRAPHIE

ARPPE. — Oxydation des matières grasses. *Répert. de chimie pure*, IV, 192 (1862).
— Sur l'acide azélaïque. *Bull. Soc. chim.*, V, 149 (1863).
— Préparation de l'acide azélaïque et de ses sels. *Soc. chim.*, V, 56.
BUCTON. — Acide anchoïque. *Jahresb. der Chem.*, 303 (1857).
DALE. — Action de la baryte azélaïque. *Soc. chim.*, III, 208.
GANTTER et HELL — Sur l'acide azélaïque et ses sels. *Soc. chim.*, XXXVI, 359.
GROTE. — Préparation de l'acide azélaïque. *Soc. chim.*, II, 459.
LAURENT. — Action de l'acide nitrique sur l'acide oléique. *Ann. chim. et phys.*, LXVI, 172.
TÖNNIES. — Transformation de l'acide furfurangélique en acide azélaïque normal. *Soc. chim.*, XXXIII, 128.

IX

ACIDES $C^{20}H^{18}O^{8}$.

I

ACIDE SÉBACIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{18}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{18}O^{4}$.

Syn. — *Acide pyroléique, Acide ipomique.*

HISTORIQUE.

L'acide sébacique (*sebaceus*, de *sebum*, suif) a été signalé au siècle dernier par Gruthmacher, puis par Rhades, Knap, Segner et Haller. Crell a donné un procédé pour l'obtenir et Bergmann a étudié son action sur les bases salifiables. Thénard l'a caractérisé comme un acide particulier, solide et inodore. Il a été étudié par Arppe, Bouis, Neison et Bayne, Redtembacher, Dale et Schorlemmer, Calvi, Witt. Sa formule a été fixée en 1834 par Dumas et Péligot.

Redtembacher a observé sa formation dans la distillation sèche des graisses qui renferment de l'acide oléique ; Bouis l'a obtenu en attaquant l'huile de ricin par la potasse fondante ; Arppe, Neison, Mayer, en oxydant par l'acide nitrique le blanc de baleine, l'acide stéarique, la convolvuline, la jalapine, l'acide jalapinique, etc.

PRÉPARATION.

Depuis les recherches de Bouis sur l'alcool caprylique, c'est l'huile de ricin qui sert à la préparation de l'acide sébacique. Cette huile renferme, à l'état de glycéride, un acide particulier, l'acide ricinolique, que les alcalis dédoublent en alcool caprylique et sébate alcalin, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^{36}H^{34}O^{6} + 2KHO^{2} = C^{20}H^{16}K^{2}O^{8} + C^{16}H^{18}O^{2} + H^{2}.$$

Witt traite l'huile par un excès de soude en lessive très concentrée ; à une température de 40 degrés environ, le tout se prend en masse après quelques heures ; on chauffe la masse graduellement dans une bassine, jusqu'à ce que l'odeur de l'alcool caprylique ait disparu, de manière à ne pas dépasser la température de 250 degrés ; car, au-dessus de cette température, il se dégage des gaz combustibles, à odeur nauséabonde, et l'acide sébacique s'altère

rapidement. On épuise la masse par l'eau et on précipite la solution filtrée par l'acide chlorhydrique. L'huile de ricin fournit le quart de son poids d'acide sébacique pur (Bouis).

PROPRIÉTÉS.

L'acide sébacique se présente sous forme de cristaux pelviformes, ou en lamelles minces, nacrées, fort légères, rappelant celles de l'acide benzoïque. Il fond à 127 degrés, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, et se sublime à une température plus élevée, en donnant naissance à des vapeurs odorantes et irritantes; fondu, sa densité est de 1,317. Sa saveur est acide et son soluté est légèrement acide au papier de tournesol. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, les huiles grasses; suivant Neison et Bayne, 1 partie pour le dissoudre exige :

1000 parties d'eau à	....	17 degrés.
700 —	....	23 —
240 —	....	51 —
100 —	....	85 —
50 —	....	100 —

Il résiste énergiquement aux agents oxydants, comme l'acide nitrique, le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium. Toutefois, suivant Carlet, après une ébullition longtemps continuée avec l'acide nitrique, l'acide sébacique engendre de l'acide succinique. Fondu avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'hydrogène et donne un sel, d'où l'acide sulfurique expulse un acide liquide et volatil (Gerhardt). Avec la baryte, il y a dégagement d'acide carbonique et production d'hydrure d'octylène :

$$C^{20}H^{18}O^{8} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{16}H^{18}.$$

Chauffé au rouge avec la chaux, il donne naissance à de l'aldéhyde valérique et à de l'œnanthol (Calvi, Petersen). L'acide sébacique engendre deux séries de sels, les uns acides, les autres neutres, ces derniers étant les plus stables.

SELS.

Le *sel d'ammonium* ne peut être isolé à l'état solide, car sa solution perd continuellement de l'ammoniaque à l'évaporation.

Le *sel acide de potassium*, $C^{20}H^{17}KO^{8}$, se précipite en petits cristaux lorsqu'on ajoute de la potasse alcoolique dans une solution alcoolique d'acide sébacique en excès. Il est en aiguilles déliées, microscopiques, anhydres, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau ; il cristallise dans l'alcool faible en amas de cristaux radiés; une ébullition prolongée avec l'eau le décompose peu à peu, sans doute en sel neutre et en acide libre.

Le *sébate neutre de potassium*, $C^{20}H^{16}K^{2}O^{8}$, est une poudre cristalline, anhydre, qu'on obtient en ajoutant de l'acide sébacique à une solution alcoolique de potasse en excès. Il est assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Le *sébate acide de sodium*, $C^{20}H^{17}NaO^{8}$, qui se prépare comme le sel potassique correspondant, c'est-à-dire en présence d'un grand excès d'acide sébacique, est une poudre semi-cristalline, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau.

Le *sel neutre*, $C^{20}H^{16}Na^{2}O^{8}$, cristallise en aiguilles microscopiques, anhydres, très solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant; on l'obtient plus facilement que celui de potassium.

Le *sébate acide de baryum*, $C^{20}H^{17}BaO^{8}$, se prépare au moyen du carbonate de baryum et d'une solution aqueuse d'acide sébacique en excès. Sel cristallin, facilement soluble dans l'eau, surtout à chaud, précipitable par l'alcool; en solution étendue, il se dépose par concentration sous forme d'aiguilles blanches, anhydres.

Le *sel neutre*, $C^{20}H^{16}Ba^{2}O^{8}$, est en croûtes cristallines, blanches et anhydres, solubles dans l'eau, à peu près insolubles dans l'alcool.

Les *sels de strontium* ressemblent à ceux de baryum.

Le *sébate acide de calcium*, $C^{20}H^{17}CaO^{8}$, est un précipité blanc, dense, peu soluble, qu'on obtient par double décomposition ; une ébullition prolongée le dédouble en sel neutre et en acide libre.

Le *sel neutre*, $C^{20}H^{16}Ca^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, amorphe.

Le *sébate acide de magnésium*, $C^{20}H^{17}MgO^{8}$, se dépose en cristaux grenus, anhydres, formés d'aiguilles très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool.

Le *sel neutre*, $C^{20}H^{16}Mg^{2}O^{8}$, est en croûtes incolores, anhydres, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, même bouillant.

Le *sébate de zinc*, $C^{20}H^{16}Zn^{2}O^{8}$, est un précipité pesant, peu soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque.

Le *sébate acide d'aluminium*, $(C^{20}H^{17}O^{8})^{3}Al^{2}$, se prépare par double décomposition ou en dissolvant de l'alumine hydratée dans l'acide libre en excès. Poudre friable, peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel cobaltique*, $C^{20}H^{16}Co^{2}O^{8}$, fait exception, suivant Witt, aux autres sels métalliques sous le rapport de la solubilité. D'après lui, le carbonate de cobalt se dissout avec effervescence dans une solution aqueuse et bouillante d'acide sébacique; tandis que l'excès d'acide se sépare par le refroidissement, la solution rose filtrée donne à l'évaporation des croûtes cristallines ou des grains sphériques, formés de fines aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, retenant deux molécules d'eau de cristallisation. A 120 degrés, cette eau disparaît et le sel prend une belle couleur violette ; une évaporation rapide fournit les mêmes cristaux violets. Suivant Neison, le sel cobaltique, obtenu directement, est en écailles anhydres, de couleur pourpre, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de nickel*, obtenu au moyen de l'hydrate de nickel, est en croûtes cristallines, anhydres, d'un vert pâle, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^{16}Pb^2O^8$, est un précipité amorphe, insoluble dans l'alcool.

Le *sébate de cuivre*, $C^{20}H^{16}Cu^2O^8$, se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur bleu pourpre. Précipité vert-émeraude pâle, insoluble dans l'eau, l'alcool et un excès d'acide.

Le *sébate mercureux* est amorphe, fort peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel mercurique* est un précipité blanc, insoluble.

Le *sébate d'argent*, $C^{20}H^{16}Ag^2O^8$, est un précipité blanc, très sensible à la lumière. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, encore moins dans l'alcool (Neison).

Suivant Gehring, l'aniline se combine à l'acide sébacique comme l'ammoniaque, sans élimination d'eau. Le *sébate d'aniline* est en lames minces, rhomboïdales, fusibles à 134 degrés, sublimables, solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool ; ce sel est très stable, car il ne perd pas d'eau, même à 250 degrés. Pour obtenir l'anilide, il faut chauffer pendant seize heures, au réfrigérant ascendant, poids égaux d'acide et d'aniline.

Le *diphénylsébaçamide* est en aiguilles nacrées, fusibles à 198 degrés, distillables au-dessus de 360 degrés, susceptibles d'engendrer un dérivé nitré fondant à 116 degrés.

II

ACIDE DÉRIVÉ DE L'ACIDE BROMÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE.

Suivant Pagenstecher, il prend naissance, en petite quantité, à côté de l'acide méthyléthylacétique, lorsqu'on réduit par l'amalgame de sodium l'acide bromé-thyléthylacétique :

$$2\,C^{10}H^9BrO^4 + H^2 = 2\,HBr + C^{20}H^{18}O^8.$$

Poudre cristalline, fusible à 184-194 degrés, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et dans l'éther, difficilement volatilisable dans la vapeur d'eau.

III

ACIDE HEPTYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{18}O^8 = C^6H^3(C^{14}H^{15})O^8$.
Atom... $C^{10}H^{18}O^4 = CH^3.(CH^2)^4.CH(CH^3).CH(CO^2H)^2$.

L'*heptylmalonate d'éthyle* a été obtenu par Venable en faisant réagir le sodium sur un mélange de malonate d'éthyle et de bromure d'heptyle, en solution alcoolique. Saponifié par la potasse, il donne l'acide heptylmalonique. Après plusieurs cristallisations dans l'éther, cet acide fond à 97-98 degrés.

C'est un corps peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Les *sels d'argent* et *de baryum* sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool. Le premier est peu stable, car il se détruit au-dessus de 100 degrés.

Chauffé au bain d'huile à 160 degrés, l'acide heptylmalonique se dédouble en acide carbonique et en acide heptylacétique :

$$C^{20}H^{18}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{18}O^{4}.$$

L'*éther éthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{20}H^{18}O^{8})$, en atomes:

$$C^{28}H^{36}O^{8} = C^{10}H^{16}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

est un liquide bouillant à 263-265 degrés (V.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES SÉBACIQUES.

ARPPE. — Acide sébacique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCV, 242; *Répert. de chimie pure*, IV, 192; *Bull. Soc. chim.*, V, 151 (1863); *Soc. chim.*, V, 55.
BAYNE et NEISON. — Identité de l'acide ipomique avec l'acide sébacique. *Soc. chim.*, XXII, 370.
BOUIS. — Action de la potasse sur l'huile de ricin. *Compt. rend.*, XXXIII, 141; *Journ. de chim. et pharm.* [3], XXXVIII, 113, 199.
CALVI. — Action de la chaux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCI, 100.
CRELL. — Acide sébacique. *Journ. phys.*, XVIII, 110, 383; XIX, 384.
DALE et SCHORLEMMER. — Action de la chaux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIC, 149.
DUMAS et PÉLIGOT. — Analyse de l'acide sébacique. *Ann. chim. et phys.*, LVII, 332.
GEHRING. — Action de l'aniline sur l'acide sébacique. *Soc. chim.*, XLVIII, 657.
MAYER. — Préparation de l'acide sébacique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXIII, 143; XCV, 160.
NEISON. — Produits de décomposition de l'huile de ricin. *Soc. chim.*, XXII, 295.
PAGENSTECHER. — Acide brométhyléthylacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXCV, 121.
PETERSEN. — Action de la chaux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIII, 184.
REDTENBACHER. — Acide sébacique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXV, 188.
THÉNARD. — Préparation et propriétés de l'acide sébacique. *Ann. chim. et phys.*, CXCII (An IX).
VENABLE. — Dérivés de l'heptone, extrait du *Pinus sabiniana:* acide heptylmalonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 78.
WITT. — Préparation de l'acide sébacique. *Soc. chim.*, XXII, 191.

X

ACIDES BIBASIQUES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS

I

ACIDE BRASSYLIQUE

Equiv... $C^{22}H^{20}O^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{20}O^{4}$.

PRÉPARATION.

Suivant Haussknecht, l'acide azotique ordinaire ne réagit que lentement à chaud sur l'acide bénoléique, $C^{44}H^{40}O^{4}$, avec formation d'un acide oléagineux, ayant pour formule $C^{22}H^{20}O^{6}$; il en est de même de l'acide azotique fumant et froid. Mais, lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'acide fumant à de l'acide bénoléique, chaque goutte produit de petites explosions et il se forme deux acides ayant pour composition :

$$C^{44}H^{40}O^{8} \text{ et } C^{22}H^{20}O^{8},$$

les *acides dioxybénoléique* et *brassylique*.

Pour opérer la séparation, on lave à l'eau le produit pâteux de la réaction, puis on le dissout dans l'alcool absolu bouillant : l'acide dioxydé cristallise eu grande partie par le refroidissement; il est en lamelles jaunâtres, brillantes, insolubles dans l'eau, fusibles à 90-91 degrés. Les eaux mères déposent ensuite, après quelque temps, une huile jaune, plus dense que l'alcool plus, légère que l'eau, douée d'une odeur pénétrante ; à la distillation avec la vapeur d'eau, il reste dans la cornue un résidu d'acides dioxybénoléique et brassylique, qui se prend peu à peu en une masse cristalline jaune. Le liquide huileux, soluble dans la soude et précipitable par l'acide chlorhydrique, possède la composition de l'aldéhyde brassylique, $C^{22}H^{20}O^{6}$. Oxydée par le brome en présence de l'eau, elle engendre l'acide brassylique, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'acide brassylique cristallise dans l'eau en lamelles blanches, fusibles à 108°,5, se concrétant à 105 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, même à chaud, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

SELS.

Les *sels neutres d'ammonium* et *de sodium* sont solubles dans l'eau et cristallisent en mamelons.

Le *brassylate de calcium*, $C^{22}H^{18}Ca^2O^8 + 3H^2O^2$, est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il en est de même des *sels de magnésium*, *de cuivre* et *d'argent* (H.).

D'après Haussknecht, il prend encore naissance lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique fumant sur l'acide érucique, $C^{44}H^{42}O^4$. Dans cette réaction, il ne se forme pas d'autre homologue de l'acide oxalique.

BIBLIOGRAPHIE

HAUSSKNECHT. — Sur l'acide bénoléique dérivé de l'acide bromérucique. *Soc. chim.*, VI, 395.
— Dérivés de l'acide érucique : acides dioxybénoléique et brassylique. *Soc. chim.*, IX, 481.

II

ACIDE GÉORÉTIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{22}O^8$.
Atom... $C^{12}H^{22}O^4$.

PRÉPARATION.

Acide à formule douteuse, retiré par Brückner des lignites de houille (Braunkohle). On épuise ces dernières par l'éther, on évapore et on reprend le résidu par l'alcool à 80 degrés, qui laisse une matière résineuse, la *leucopétrine*, ($C^{100}H^{84}O^6$?), que l'alcool absolu et bouillant abandonne en aiguilles par le refroidissement. En ajoutant dans l'alcool une solution alcoolique d'acétate de plomb, il se précipite du géorétenate de plomb, qu'on décompose par l'acide acétique.

L'acide géorétique cristallise dans l'alcool en petites aiguilles.

Le *sel ammoniacal* est peu stable, car il perd de l'ammoniaque à l'évaporation.

On a signalé, dans certaines variétés de lignites, la présence d'autres corps, comme la *géomyricine*, $C^{68}H^{68}O^4$, qui cristallise en aiguilles microscopiques fusibles à 80-83 degrés ; l'*acide géocérique*, $C^{56}H^{56}O^4$, qui se dépose d'une solution alcoolique bouillante sous forme d'une masse gélatineuse, fusible à 82 degrés ; la *géocéraïne*, matière indifférente, fusible à 80 degrés.

Tous ces faits méritent confirmation.

BIBLIOGRAPHIE

BRUCKNER. — *Jahresbericht der Chemie* (Giefsen, Ricker), 647 (1852).
WACKENRODER. — *Jahresbericht der Chemie*, 710 (1849).

III

ACIDE THAPSIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{30}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{30}O^{4}$.

PRÉPARATION.

Lorsqu'on épuise par l'éther la racine de thapsie (*Thapsia garganica*), on obtient à l'évaporation une résine jaune, vésicante, qui se dissout dans la potasse avec dégagement de chaleur. Cette dissolution est-elle additionnée d'acide chlorhydrique, il se fait un précipité jaune, caséeux, à odeur désagréable, contenant : de l'acide caprylique normal, $C^{16}H^{16}O^{4}$; une substance neutre, non azotée, vésicante ; un acide bibasique appartenant à la série oxalique, l'acide thapsique de Canzoneri.

Lorsqu'on laisse reposer pendant vingt-quatre heures une dissolution potassique concentrée de la résine, il s'y forme un abondant précipité cristallin, constitué par le sel potassique de l'acide bibasique, tandis que les eaux mères retiennent en dissolution du caprylate de potassium. On lave les cristaux à l'eau froide, on les dissout dans beaucoup d'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique ; on purifie le précipité pour cristallisation dans l'alcool.

L'acide thapsique est en lamelles blanches, brillantes, fusibles à 123-124 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, la benzine, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther et assez soluble dans l'alcool. Le brome et l'acide nitrique l'attaquent difficilement ; chauffé au rouge avec la baryte, il fournit un mélange de carbures saturés et non saturés.

SELS.

Le *sel de potassium* se dépose sous forme d'une poudre blanche, cristalline, lorsqu'on ajoute l'acide à une dissolution alcoolique de l'acide. On lave le précipité à l'alcool et on achève la purification dans l'eau bouillante. L'analyse conduit à la formule $C^{32}H^{28}K^{2}O^{8}$, pour le sel desséché à 120 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{28}Ba^{2}O^{8}$ (à 120 degrés), obtenu en précipitant le précédent par le nitrate de baryum, est insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'alcool bouillant. C'est une masse amorphe, pulvérulente.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{28}Ag^{2}O^{8}$, est blanc, insoluble, altérable à la lumière.

L'*anilide thapsique*, $C^{32}H^{26}O^{4}(C^{12}H^{7}Az)^{2}$, en atomes :

$$C^{16}H^{28}O^{2}(AzH.C^{6}H^{5})^{2},$$

se prépare en chauffant pendant quatre heures, à 170-180 degrés, l'acide thap-

sique avec un excès d'aniline ; on purifie le produit de la réaction par cristallisation dans l'alcool.

Poudre blanche, cristalline, fusible à 162-163 degrés, qui se colore à l'air en violet.

L'anhydride thapsique, $C^{32}H^{28}O^{6}$, en atomes :

$$C^{16}H^{28}O^{3} = C^{14}H^{28} \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O,$$

s'obtient en faisant bouillir pendant une demi-heure l'acide libre avec l'anhydride acétique : une affusion d'eau sépare une substance huileuse, qui ne tarde pas à se solidifier. Purifié par cristallisation dans la benzine, l'anhydride est sous forme d'une poudre blanche, cristalline, fusible à 71 degrés, peu soluble, reproduisant son générateur sous l'influence de l'eau et de l'alcool ordinaire.

Canzoneri admet que l'acide thapsique est un acide dicaprylique :

$$C^{32}H^{30}O^{8} = C^{16}H^{14}(C^{16}H^{16}O^{4})O^{4},$$

formé dans le végétal par une oxydation lente de l'acide caprylique, ces deux acides étant contenus dans la racine de thapsie à l'état d'éthers. S'il en est ainsi, on pourra sans doute réaliser la synthèse de l'acide thapsique en attaquant l'acide caprylique bromé par la poudre d'argent :

$$2C^{16}H^{15}BrO^{4} + Ag^{2} = 2\,AgBr + C^{32}H^{30}O^{8}.$$

BIBLIOGRAPHIE

CANZONERI. — Sur la résine de thapsia. *Gazzetta chimica italiana*, XIII, 514; *Soc. chim.*, XLII, 490.

IV

ACIDE ROCCELLIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{32}O^{8}$.
Atom... $C^{17}H^{32}O^{4}$.

PRÉPARATION.

Il a été rencontré par Heeren dans le *Roccella tinctoria ;* il a été ensuite étudié par Schunck, puis, d'une manière plus complète, par O. Hesse.

Schunck épuise le lichen par l'ammoniaque concentrée et précipite la solution étendue d'eau par le chlorure de calcium ; le précipité est décomposé par l'acide chlorhydrique et on enlève l'acide libre au moyen de l'éther.

O. Hesse conseille de faire un extrait éthéré, qu'on dissout dans une solution

concentrée et bouillante de borax ; après filtration, l'acide se dépose par le refroidissement à l'état cristallin ; on le reprend par l'alcool ou l'acide nitrique, avec décoloration au noir.

On peut encore épuiser le *Roccella tinctoria* par un lait de chaux et par l'acide chlorhydrique, puis traiter le résidu par une lessive de soude : l'acide chlorhydrique détermine dans cette dernière un précipité floconneux, qu'on traite, en suspension dans l'eau, par un courant de chlore, pour détruire les matières vertes, puis qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool, en présence du noir animal.

L'acide roccellique cristallise en prismes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, le borax et la soude, il n'exige que 1,81 d'alcool à 82 degrés bouillant pour se dissoudre, et, par le refroidissement, il se dépose en courtes aiguilles incolores ; sa solution alcoolique rougit le tournesol. Il fond à 132 degrés en un liquide incolore, qui reste en surfusion jusqu'à 108 degrés, température à laquelle il se prend en une masse cristalline. Chauffé vers 200 degrés, il se sublime en partie, tandis qu'une autre portion se transforme en anhydride ; vers 180 degrés, la transformation en anhydride est complète.

SELS.

L'ammoniaque et les alcalis dissolvent l'acide roccellique pour fournir des solutés inaltérables à l'air. Il est à peine attaqué par la potasse caustique, même à 260 degrés ; même résistance vis-à-vis des acides minéraux concentrés, excepté l'acide azotique fumant.

Le *sel de potassium* se prépare en dissolvant l'acide dans une solution alcoolique de potasse caustique ; à l'évaporation, il se dépose sous forme de lamelles

Le *sel de calcium*, $C^{34}H^{30}Ca^2O^8 + H^2O^2$, est sous forme d'un précipité amorphe pulvérulent. On l'obtient par double décomposition, comme les sels suivants, au moyen d'une dissolution ammoniacale de l'acide.

Le *sel de baryum* est anhydre à 100 degrés. Il est amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de plomb*, $C^{34}H^{30}Pb^2O^8 + PbHO^2 + Aq$, en atomes :

$$2Pb.C^{17}H^{30}O^4 + Pb(OH)^2 + 2H^2O^2,$$

est également un précipité insoluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{34}H^{30}Ag^2O^8$, est un précipité blanc, qui brunit à l'ébullition.

Une solution alcoolique de chlorure d'or n'est pas réduite par l'acide roccellique (Stenhouse).

Le *roccellanilide*, $C^{34}H^{28}O^4(C^{12}H^7Az)^2$, en atomes :

$$C^{17}H^{30}(C^6H^5.AzH)^2O^2,$$

cristallise dans l'alcool en belles lamelles incolores, insolubles dans l'eau,

solubles dans l'éther, fusibles à 53°,5 et pouvant passer sans décomposition à la distillation.

L'*éther éthylique*, $2\,C^4H^4(C^{34}H^{32}O^8)$, en atomes :

$$C^{17}H^{30}O^4(C^2H^5)^2,$$

qui est une huile jaunâtre, douée d'une faible odeur aromatique, se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide roccellique (Hesse).

L'*anhydride roccellique*, $C^{34}H^{30}O^6$, est un liquide oléagineux, neutre, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les alcalis le transforment en roccellates, tandis que l'ammoniaque donne un produit demi-fluide, sans doute le roccellamide.

BIBLIOGRAPHIE

HEEREN. — Analyse du *Roccella tinctoria*. *Gmelin's Handbuch der Ch.*, VII, 1379.
HESSE. — Matières colorantes des lichens. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVII, 297; *Rép. de chim. pure*, 121 (1862).
SCHUNCK. — Acide roccellique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXI, 78.

V

ACIDES $C^{38}H^{36}O^8$.

1° *Acide dioctylmalonique.*

Équiv... $C^{38}H^{36}O^8 = C^6H^2(C^{16}H^{17})^2O^8$.
Atom... $C^{19}H^{36}O^4 = (C^8H^{17})^2C.(CO^2H)^2$.

Obtenu par Conrad et Bischoff à l'état d'éther diéthylique au moyen de l'éther diéthylmalonique, qu'on attaque par deux molécules d'alcoolate de sodium et deux molécules d'iodure d'octyle. Cet éther est une huile incolore, bouillant à 338 degrés, ayant pour densité 0,896 à 18 degrés. Saponifié par la potasse, il fournit l'acide libre, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine.

L'acide dioctylmalonique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans la benzine, surtout à chaud. Il se décompose vers 180 degrés en acide carbonique et en acide dioctylacétique, fusible à 39 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{38}H^{34}Ca^2O^8$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

2° *Acide cétylmalonique.*

Équiv... $C^{38}H^{36}O^8 = C^6H^3(C^{32}H^{33})O^8$.
Atom... $C^{19}H^{36}O^4 = C^{16}H^{33}.CH(CO^2H)^2$.

44 grammes d'iodure de cétyle fondu sont versés dans 40 grammes d'alcool absolu tenant en dissolution 20 grammes d'éther malonique et 2gr,87 de sodium ;

on chauffe pendant une heure au bain-marie, on épuise par l'éther, après avoir chassé l'alcool ; il reste à l'évaporation un liquide oléagineux, qui se laisse saponifier facilement par une solution concentrée de potasse caustique. Le produit saponifié, neutralisé par l'acide chlorhydrique, donne avec le chlorure de calcium un précipité, qu'on débarrasse d'iodure de cétyle par un traitement à l'alcool bouillant. On lave l'acide à l'eau, puis on le fait cristalliser successivement dans l'éther et dans l'alcool chaud (Guthzeit).

L'acide cétylmalonique est en petits grains cristallins, fusibles à 117 degrés, à 120-121 degrés (Krafft). Il est peu soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'éther. Chauffé à 150-180 degrés, il se dédouble en acides carbonique et cétylacétique ; ce dernier, qui cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 68 degrés, n'est autre chose que l'acide stéarique ordinaire (K.) :

$$C^{38}H^{36}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{36}H^{36}O^{4}.$$

Le *sel de baryum*, $C^{38}H^{34}Ba^{2}O^{8}$, se prépare par double décomposition.

Le *sel d'argent*, $C^{38}H^{34}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, volumineux, inaltérable à la lumière (G.).

BIBLIOGRAPHIE

BISCHOFF et CONRAD. — Sur l'éther malonique comme moyen de synthèse. *Soc. chim.*, XXXV, 240.

GUTHZEIT. — Sur le cétylacétate d'éthyle, les acides cétyl et dicétylmalonique, les acides cétyl et dicétylacétique. *Soc. chim.*, XXXVI, 661.

KRAFFT. — Alcool cétylique et acide cétylacétique. *Soc. chim.*, XLIV, 205.

VI

ACIDE $C^{50}H^{48}O^{8}$.

Obtenu par Stücke en chauffant avec la chaux sodée, à 250-260 degrés, le glycol $C^{50}H^{52}O^{4}$ retiré de la cire de Carnaüba. Cet alcool diatomique, qui fond à 103°,5 (S.), à 105 degrés (Maskelyne), donne la réaction suivante :

$$C^{50}H^{52}O^{4} + 2\,NaHO^{2} = 2\,H^{2} + C^{50}H^{46}Na^{2}O^{8}.$$

L'acide dicarboné, qui prend ainsi naissance, cristallise dans la ligroïne ou dans l'éther en prismes fusibles à 102°,5, se concrétant à 100°,2. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine chaude.

Le *sel plombique*, $C^{50}H^{46}Pb^{2}O^{8}$ (à 105 degrés), est un précipité insoluble dans l'éther, l'alcool et la benzine, soluble dans l'acide acétique bouillant.

BIBLIOGRAPHIE

STÜRCKE. — Sur les principes contenus dans la cire de Carnaüba. *Liebi'gs Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXIII, 283 à 314 ; *Soc. chim.*, XLIII, 389.

VII

ACIDE DICÉTYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{70}H^{68}O^{8} = C^{6}H^{2}(C^{32}H^{33})^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{35}H^{68}O^{4} = (C^{16}H^{33})^{2}.C(CO^{2}H)^{2}$.

Son éther diéthylique a été préparé par Guthzeit en faisant réagir sur deux molécules d'éther malonique et autant d'alcoolate de sodium l'éther cétyliodhydrique. On procède d'ailleurs comme pour l'éther cétylmalonique, mais en employant moitié moins d'éther malonique. On saponifie par la potasse alcoolique. L'acide cristallise dans l'alcool en une masse agrégée, fusible à 86-87 degrés, peu soluble dans l'alcool absolu froid. Soumis à l'action de la chaleur, il se dédouble en acides carbonique et dicétylacétique, $C^{68}H^{68}O^{4}$.

Le *sel d'argent*, $C^{70}H^{66}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, floconneux, inaltérable à la lumière.

BIBLIOGRAPHIE

GUTHZEIT. — Acide dicétylmalonique. *Soc. chim.*, XXXVI, 662.

CHAPITRE II

DEUXIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-4}O^8$.

GÉNÉRALITÉS.

Les acides bibasiques de la série oxalique se comportent comme les acides de la série grasse : on peut leur enlever de l'hydrogène et les transformer en acides incomplets. Cette soustraction s'opère dans plusieurs circonstances :

1° En introduisant du chlore ou du brome dans la molécule et en enlevant les éléments de l'hydracide correspondant. C'est ainsi que l'acide succinique bromé, chauffé au-dessus de son point de fusion, perd de l'acide bromhydrique et se convertit en acide fumarique :

$$C^8H^5BrO^8 = HBr + C^8H^4O^8 ;$$

2° Lorsqu'on chauffe, avec de l'iodure de potassium et du cuivre, des dérivés bisubstitués. Tel est le cas de l'acide bibromosuccinique :

$$C^8H^4Br^2O^8 + 2KI = 2KBr + I^2 + C^8H^4O^8 ;$$

3° Lorsqu'on remplace dans l'acide malonique de l'hydrogène par un radical alcoolique non saturé. En suivant cette marche, Conrad et Bischoff ont pu préparer l'acide allylmalonique, $C^{12}H^8O^8$, qui appartient à la série fumarique. On peut encore plus simplement chauffer à 100 degrés un mélange d'acide malonique, d'aldéhyde et d'acide acétique :

$$C^6H^4O^8 + C^6H^6O^2 = H^2O^2 + C^{12}H^8O^8.$$

Il est à noter que ces composés sont peu stables, qu'ils perdent aisément de l'acide carbonique ; aussi, avec de l'aldéhyde éthylique, n'obtient-on pas l'acide éthylidène-malonique :

$$C^4H^4O^2 + C^6H^4O^8 = H^2O^2 + C^{10}H^6O^8,$$

mais seulement ses produits de décomposition ; en remplaçant l'acide malonique par son éther, on obtient l'éther éthylidène-malonique ;

4° Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur certains sels d'argent de la

série oxalique. C'est ainsi que le succinate d'argent fournit de l'acide maléique (Bourgoin) :

$$C^8H^4Ag^2O^8 = Ag^2 + C^8H^4O^8 ;$$

5° Lorsqu'on fixe sur les acides incomplets de la série grasse les éléments de l'acide carbonique : on prend pour point de départ un dérivé bromé, on remplace le brome par le cyanogène et on saponifie à la manière ordinaire. On peut par ce moyen transformer l'acide bromacrylique en acide maléique :

$$C^6H^3BrO^4 + C^2AzH = KBr + C^6H^3(C^2Az)O^4.$$
$$C^6H^3(C^2Az)O^4 + 2\,H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^4O^8.$$

En réalité, on a fixé les éléments de l'acide carbonique sur l'acide acrylique :

$$C^6H^4O^4 + C^2O^4 = C^8H^4O^8.$$

On peut même parfois prendre directement comme point de départ un acide gras. Par exemple l'éther α-chloropropionique, traité par l'alcoolate de sodium, perd son chlore pour engendrer l'éther de l'acide tétrylène-dicarbonique :

$$2\,C^4H^4(C^6H^5ClO^4) = 2\,HCl + (C^4H^4)^2C^{12}H^8O^8.$$

Les acides $C^{2n}H^{2n-4}O^8$ sont solubles et pour la plupart très solubles dans l'eau. Ce sont des acides incomplets, qui s'unissent directement aux haloïdes, aux hydracides, à l'acide hypochloreux ; ils ne fixent directement que par exception les éléments de l'eau. Ils ne sont pas volatils, mais peuvent se convertir souvent en anhydrides, avec perte des éléments de l'eau ; parfois, ils perdent à chaud de l'acide carbonique pour fournir un acide de la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^4$; tel est le cas de l'acide allylmalonique qui engendre de l'acide allylacétique :

$$C^{12}H^8O^8 = C^2O^4 + C^{10}H^8O^4.$$

Soumis à l'électrolyse, ils se comportent à la manière des acides bibasiques : une molécule d'hydrogène se rend au pôle négatif, tandis que le reste des éléments est mis en liberté au pôle positif (Bourgoin) :

$$C^{2n}H^{2n-4}O^8 = \underbrace{H^2}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{(C^{2n}H^{2n-6}O^8)}_{\text{Pôle P.}}.$$

Comme dans les séries précédentes, ces acides offrent de nombreuses isoméries. Ces transformations isomériques se produisent parfois sous la seule influence de la chaleur. Tel est le cas de l'acide fumarique qui fournit à chaud de l'anhydride maléique; de même, l'acide itaconique donne l'anhydride citraconique, et ce dernier peut à son tour se transformer en acide mésaconique, etc.

Voici ceux qui sont actuellement connus :

Acides fumarique et maléique.	$C^8H^4O^8$.
— citraconique et isomères	$C^{10}H^6O^8$.
— pyroccinchonique et isomères	$C^{12}H^8O^8$.
— tétraconique et isomères	$C^{14}H^{10}O^8$.
— xéronique et isomères	$C^{16}H^{12}O^8$.
. . . .	
Acide camphorique et isomères	$C^{20}H^{16}O^8$.
— oxycamphocarbonique	$C^{22}H^{18}O^8$.

I

ACIDES $C^8H^4O^8$.

I

ACIDE FUMARIQUE.

Équiv... $C^8H^4O^8 = C^8H^4(O^4)(O^4)$.

Atom... $C^4H^4O^4 = \begin{matrix} CH.CO^2H \\ \| \\ CH.CO^2H. \end{matrix}$

Syn. — *Acide paramaléique.*

HISTORIQUE.

Vauquelin, en 1817, reconnut que l'acide malique, soumis à la distillation, donnait un sublimé blanc, cristallin, n'ayant pas exactement les propriétés de son générateur. L'année suivante, Braconnot remarqua que l'acide sublimé de Vauquelin était accompagné d'une autre substance cristallisée, beaucoup moins volatile. En 1819, Lassaigne reconnut que ces substances étaient acides; leur étude n'a été reprise qu'en 1834 par Pelouze, qui les dénomma, sur le conseil d'Ampère, *acides maléique* et *paramaléique*, le premier nom s'appliquant à l'acide le plus volatil. Quant à l'acide paramaléique, c'est un corps très répandu dans la végétation : il a été trouvé par Pfaff dans le lichen d'Islande, d'où le nom d'*acide lichénique;* par Peschier et Winckler dans le *Fumaria officinalis*, d'où le nom d'*acide fumarique;* par Probs dans le *Glaucium luteum;* par Wicke dans le *Corydalis bulbosa;* l'*acide bolétique* de Braconnot, trouvé dans certains champignons, n'est autre chose que de l'acide fumarique (Bolley). En 1834, à la suite des belles recherches de Pelouze sur les acides pyrogénés, Demarçay a démontré l'identité de l'acide de la fumeterre avec l'acide paramaléique; Schœdler, d'autre part, a fait voir que l'acide fumarique et l'acide lichénique de Pfaff constituaient un seul et même corps.

L'acide fumarique a été étudié, dans ces dernières années, par Kékulé, Kannonikow, Baeyer, Carius, Anschütz, Perkin, Duppa, Jungfleisch, Kauder, etc.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide fumarique se forme :

1° Lorsqu'on chauffe à 150 degrés l'acide malique (Lassaigne et Pelouze) :

$$C^8H^6O^{10} = H^2O^2 + C^8H^4O^8.$$

On arrive au même résultat en faisant bouillir cet acide avec de l'acide chlorhydrique (Dessaignes) ou avec de l'acide bromhydrique (Kékulé) ;

2° En chauffant dans une cornue un mélange formé de 1 partie de malate de calcium avec 4 parties de perchlorure de phosphore, et en traitant par l'eau bouillante le chlorure formé (Perkin et Duppa) :

$$C^8H^4Ca^2O^{10} + 3\,PhCl^5 = 2\,CaCl + 3\,PhCl^3O^2 + 2\,HCl + C^8H^2Cl^2O^4.$$
$$C^8H^2Cl^2O^4 + 2\,H^2O^2 = 2\,HCl + C^8H^4O^8;$$

3° Dans la fusion de l'acide sulfosuccinique avec la potasse caustique (Messel et Strecker);

4° En chauffant à 150 degrés, avec du cuivre et de l'iodure de potassium, les acides dibromosuccinique et isodibromosuccinique (Swarts) :

$$C^8H^4Br^2O^8 + 2\,KI = 2\,KBr + I^2 + C^8H^4O^8;$$

5° Dans l'ébullition du malonate d'argent avec l'acide dichloracétique, en présence d'un peu d'eau (Komnenos) :

$$C^6H^2Ag^2O^8 + C^4H^2Cl^2O^4 = 2\,AgCl + C^2O^4 + C^8H^4O^8;$$

6° En attaquant l'asparagine ou l'acide aspartique par l'éther méthyliodhydrique, en présence de la potasse caustique (Körner et Menozzi) ;

7° Lorsqu'on fait passer lentement un courant de chlore dans du chlorure de succinyle, ce qui détermine un dégagement d'acide chlorhydrique et la formation de chlorure fumarique (Kauder) :

$$C^8H^4Cl^2O^4 + Cl^2 = 2\,HCl + C^8H^2Cl^2O^4.$$

Traité avec précaution par l'alcool méthylique, ce chlorure fournit un dégagement abondant d'acide chlorhydrique et un dépôt d'éther méthylfumarique, fusible à 102 degrés. Par une affusion d'eau, les eaux mères alcooliques abandonnent un liquide huileux, bouillant à 223-225 degrés, paraissant constituer un mélange de monochlorofumarate et de dichloromaléate de méthyle ;

8° En chauffant en vase clos, à 120-130 degrés, l'acide mucobromique, en présence d'un peu d'eau, ce qui fournit, entre autres produits, de l'acide dibromofumarique et de l'anhydride $C^8Br^2O^6$ (Limpricht);

9° Lorsqu'on fait réagir à chaud l'eau régale sur les matières protéiques (1);

10° Lorsqu'on attaque l'éther β-dichloropropionique par une solution aqueuse ou légèrement alcoolique de cyanure de potassium, puis qu'on saponifie à l'ébullition le produit de la réaction par la potasse :

(1) Muhlhäuser, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CI, 176.

$$C^4H^4(C^6H^5Cl^2O^4) + 2C^2AzK = 2KCl + Az^2CH + C^4H^4(C^6H^3[C^2Az]O^4,$$
$$C^4H^4(C^6H^3[C^2Az]O^4) + 3H^2O^2 = AzH^3 + C^4H^6O^2 + C^8H^4O^8;$$

11° Lorsqu'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique, l'éther chloréthényl-tricarbonique (Bischoff et Emmert) :

$$3C^4H^4(C^{10}H^5ClO^8) + 3H^2O^2 = C^2O^4 + HCl + 3C^4H^6O^2 + C^8H^4O^8;$$

12° Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, à 150-190 degrés, avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, l'éther dicarbone-tétracarbonique : il se dégage du gaz carbonique, du chlorure d'éthyle et de l'acide fumarique (Conrad et Guthzeit).

Pour préparer l'acide fumarique, on chauffe au bain-marie, à 150 degrés, l'acide malique, jusqu'à ce qu'il ne donne plus de vapeurs ; à la distillation passent de l'acide maléique, de l'anhydride maléique, l'acide fumarique restant dans la cornue (1).

On le prépare plus facilement en chauffant à 200 degrés, pendant vingt-quatre heures, en vases clos, une solution sirupeuse d'acide malique : l'acide fumarique cristallise par le refroidissement. En concentrant l'eau mère et en la soumettant au même traitement, la transformation est presque complète (Jungfleisch) :

$$C^8H^6O^{10} = H^2O^2 + C^8H^4O^8.$$

PROPRIÉTÉS.

L'acide fumarique cristallise en petits prismes, en aiguilles ou en larges lamelles susceptibles de se sublimer vers 200 degrés, sans décomposition ; vers 250 degrés, il se dédouble en eau et en anhydride maléique, $C^8H^2O^6$, qui passe à la distillation. Il se dissout dans 148,7 parties d'eau à 16°,5 (Carius), et dans 21 parties d'alcool à 96 degrés (Probs). Il est très soluble dans l'éther. Il est soluble, sans altération, dans l'acide nitrique faible et bouillant. L'acide sulfurique concentré le dissout, en dégageant à chaud de l'acide sulfureux. Soumis à l'électrolyse, le fumarate de potassium engendre de l'acétylène (Kékulé) :

$$C^8H^2K^2O^8 = \underbrace{K^2}_{\text{P. N.}} + \underbrace{(C^4H^2 + 2C^2O^4)}_{\text{Pôle P.}}.$$

Chauffé vers 150 degrés, en présence de beaucoup d'eau, il donne de l'*acide malique inactif* :

$$C^8H^4O^8 + H^2O^2 = C^8H^6O^{10}.$$

La transformation inverse de l'acide malique en acide fumarique s'effectuant simultanément, il s'établit entre ces deux corps un équilibre variable avec la température et la proportion d'eau (J.). Comme l'acide maléique, il se transforme par la fermentation en acide succinique (Dessaignes).

(1) Baeyer, *Deuts. chem. Gesell.*, XVIII, 676.

C'est un acide incomplet, capable de s'unir non seulement à l'eau, mais encore à l'hydrogène, aux halogènes, aux hydracides, etc.

C'est ainsi que l'hydrogène naissant, provenant de l'amalgame de sodium, par exemple, le convertit en acide succinique (Kékulé) :

$$C^8H^4O^8 + H^2 = C^8H^6O^8.$$

Avec le brome il fournit de l'acide bibromosuccinique, $C^8H^4Br^2O^8$; le zinc s'y dissout pour engendrer du fumarate de zinc (Kékulé). Avec l'acide bromhydrique fumant, saturé à zéro, il donne de l'acide bromosuccinique ; avec l'acide chlorhydrique fumant, de l'acide chlorosuccinique. Bouilli avec le sulfite de potassium, il engendre du sulfosuccinate de potassium, etc. Chauffé pendant plusieurs heures, à 100 degrés, avec une lessive de soude, il se convertit en acide malique.

Suivant Perkin, l'anhydride fumarique n'existe pas. Traite-on l'acide malonique par du chlorure d'acétyle en excès, il se dégage de l'acide chlorhydrique, on n'obtient que de l'anhydride maléique, sans doute d'après la réaction suivante :

$$C^4H^2O^2(C^8H^4O^8) = C^4H^4O^4 + C^8H^2O^6.$$

Comme il se fait de l'acide acétique, on peut admettre que le chlorure acétique enlève une molécule d'eau à l'acide maléique pour former de l'anhydride maléique, une partie de celui-ci s'unissant à l'acide chlorhydrique pour engendrer de l'anhydride chlorosuccinique.

FUMARATES.

L'acide fumarique est bibasique et donne avec les bases deux séries de sels :

Sels neutres............	$C^8H^2M^2O^8$.
— acides.............	$C^8H^3MO^8$,

Une solution d'acide fumarique n'est pas précipitée par les eaux de chaux, de baryte et de strontium ; mais une solution très étendue, par exemple au $\frac{1}{200000}$, est encore précipitée par le nitrate d'argent : l'insolubilité du fumarate d'argent est telle, que les liqueurs filtrées ne sont plus troublées par l'acide chlorhydrique.

Les fumarates se distinguent de beaucoup d'autres sels, en ce que l'acide fumarique en est précipité par des acides plus forts ; on le reconnaît aussi à la solubilité du précipité plombique dans l'eau bouillante, caractère qui appartient également aux malates ; mais le fumarate de plomb ne fond pas dans l'eau bouillante comme le malonate de plomb.

Gal et Werner ont donné les chiffres suivants pour la chaleur de neutralisa-

tion, qui est sensiblement la même, du reste, que celle de l'acide maléique vers 19-20 degrés :

$C^8H^4O^8$ (32 lit.) + 1re NaO (4 lit.)..	13^Cal^,226
+ 2^e^ NaO.......	13^Cal^,373
	S = 26^Cal^,599
Chaleur de dissolution :	
(indirectement)..................	— 5^Cal^,901

Le *sel neutre*, $C^8H^2(A^3H^4)^2O^8$, qui est fort soluble dans l'eau, se transforme par évaporation dans le suivant.

Le *sel acide*, $C^8H^3(AzH^4)O^8$, s'obtient sous forme de prismes rhomboïdaux obliques (Delffs), lorsqu'on évapore ou qu'on abandonne sous la cloche sulfurique une solution d'acide fumarique saturée d'ammoniaque. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, non sublimable sans décomposition, sans action sur la lumière polarisée. Soumis à la distillation sèche, il fournit, comme le bimalate d'ammoniaque, un corps qui se convertit en acide aspartique par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique (Dessaignes).

Le *fumarate neutre de potassium*, $C^9H^2K^2O^8 + 2H^2O^2$, se prépare en neutralisant l'acide libre par le carbonate de potassium. Par concentration, il se dépose en tables rhomboïdales ou en prismes étoilés, transparents, devenant opaques à une douce chaleur et perdant 17,06 pour 100 d'eau à 100 degrés. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; aussi, la solution aqueuse est-elle précipitée par l'alcool, tandis que l'acide acétique donne le sel suivant.

Le *sel acide*, $2C^4H^3KO^8 + C^8H^4O^8$, cristallise en prismes aiguillés. 100 parties d'eau à 19°,5 en prennent 2,66. Il est insoluble dans l'alcool et ce dernier ne lui fait éprouver aucun changement, même à l'ébullition (Carius).

Le *fumarate neutre de sodium*, $C^8H^2Na^2O^8 + H^2O^2$ ou $3H^2O^2$, se précipite avec une molécule d'eau, lorsqu'on précipite par l'alcool une solution aqueuse, tandis que celle-ci, à l'évaporation spontanée, laisse déposer des prismes à trois molécules d'eau de cristallisation. Ce sel, d'ailleurs, est comme les précédents très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Le *sel acide* correspondant n'est pas connu ; même observation pour le sel suivant.

Le *fumarate de baryum*, $C^8H^2Ba^2O^8 + Aq$, se prépare en dissolvant à chaud l'acide fumarique dans une solution d'acétate de baryum, ou en mêlant ensemble les deux corps en solutions chaudes et concentrées, ce qui donne un sel anhydre, formé de grains cristallins. Il se dépose au contraire en petits cristaux hydratés, brillants, rhomboïdaux, en ajoutant du chlorure de baryum dans un fumarate alcalin. Il est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, ainsi que dans l'acide fumarique et d'autres acides dilués. Il s'effleurit promptement à l'air et devient anhydre à 100 degrés. 100 parties d'eau à 17 degrés prennent 0,9663 de sel anhydre (Carius).

D'après Anschütz, lorsqu'on saponifie par l'hydrate de baryum l'éther méthyl ou éthylfumarique, on obtient un fumarate de baryum, qui cristallise avec trois molécules d'eau en prismes blancs, transparents.

Le *fumarate de strontium*, $C^8H^2Sr^2O^8 + 3H^2O^2$, se prépare en ajoutant l'acide libre dans une solution d'acétate de strontium; il se précipite une poudre blanche, cristalline, hydratée, fort peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *fumarate de calcium*, $C^8H^2Ca^2O^8 + 3H^2O^2$, est assez répandu dans la nature; c'est lui qu'on rencontre dans les lichens et dans la fumeterre. Le meilleur moyen de le préparer consiste à dissoudre l'acide dans l'acétate de chaux. A l'évaporation il se dépose en petits prismes durs, très brillants, contenant 25,8 pour 100 d'eau. Il ne se précipite pas lorsqu'on mélange des solutions de fumarate alcalin et de chlorure de calcium, si ce n'est par une évaporation prolongée. Il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Exposé aux chaleurs de l'été avec du fromage, pendant quelques semaines, il se convertit en succinate de calcium (Dessaignes).

Le *fumarate de magnésium*, $C^8H^2Mg^2O^8 + 4H^2O^2$, ne se dépose pas lorsqu'on ajoute de l'acide fumarique dans une dissolution d'acétate de magnésium et qu'on amène le tout en consistance sirupeuse; il faut évaporer jusqu'à disparition de l'odeur acétique et ajouter de l'alcool. La moitié de l'eau disparaît à 100 degrés et le reste à 200 degrés.

Le *fumarate de zinc*, $C^8H^2Zn^2O^8 + 3H^2O^2$ et $4H^2O^2$, se prépare en saturant à l'ébullition une solution aqueuse d'acide fumarique par l'oxyde ou le carbonate de zinc; par concentration, il se forme de gros prismes obliques, incolores, doués d'un éclat vitreux, fort solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. A l'évaporation spontanée, dans un lieu frais, les cristaux renferment quatre molécules d'eau, mais ils s'effleurissent rapidement à l'air.

Le *fumarate de nickel*, $C^8H^2Ni^2O^8 + 4H^2O^2$, s'obtient au moyen de l'acétate de nickel et de l'acide fumarique; le mélange ne donne pas de cristaux à l'évaporation; mais une affusion d'alcool fournit, avec la liqueur concentrée, un précipité vert pâle, pulvérulent, hydraté, perdant trois molécules d'eau à 100 degrés et le reste à 200 degrés. Ce sel, qui se colore fortement à partir de 230 degrés, est soluble dans l'eau, l'alcool faible et l'ammoniaque.

Le *fumarate de cobalt*, $C^8H^2Co^2O^8 + 3H^2O^2$, qui se prépare comme le précédent, est un sel rose, pulvérulent, qui perd deux molécules d'eau à 100 degrés et l'autre molécule à 200 degrés. Il est très soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, fort peu dans l'alcool ordinaire.

Les fumarates de zinc et de potasse, ceux de chrome, d'alumine, et d'antimoine n'ont pu être préparés. Le sulfate ferreux n'est pas précipité par les fumarates alcalins, et l'hydrate ferrique, même récemment préparé, ne se dissout pas dans une solution d'acide fumarique. Mais, lorsqu'on mélange le fumarate d'ammonium ou de sodium avec le chlorure ferrique, il se forme un précipité couleur de cannelle, insoluble dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, soluble dans les acides. Ce précipité, qui est volumineux et difficile à

laver, a donné, à l'analyse, 44,08 pour 100 d'oxyde ferrique, après avoir été desséché à 200 degrés.

Le *fumarate de manganèse*, $C^8H^2Mn^2O^8 + 3H^2O^2$, se précipite sous forme d'une poudre blanche, lorsqu'on verse du sulfate manganeux dans un fumarate alcalin, ou encore en chauffant l'acide fumarique avec une solution d'acétate de manganèse. Ce sel, qui perd 24,7 pour 100 d'eau à 200 degrés, est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *fumarate neutre de plomb*, $C^8H^2Pb^2O^8 + 2H^2O^2$, se prépare en mélangeant une solution diluée de fumarate de potassium avec de l'acétate de plomb aiguisé d'acide acétique ; on dissout à l'ébullition la poudre cristalline : par le refroidissement, il se dépose des aiguilles brillantes, incolores, retenant, d'après Rieckher, deux molécules d'eau, et trois molécules d'après Pelouze.

Il est à peine soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'acide nitrique, qui met l'acide fumarique en liberté ; l'acide acétique bouillant le dissout et le laisse déposer sans altération par le refroidissement. Il est insoluble dans l'alcool ; il est anhydre à 200 degrés.

Le *sous-sel*, $C^4H^2Pb^2O^8 + 2PbO + H^2O^2$, s'obtient en précipitant par l'acétate ou le sous-acétate plombique le fumarate d'ammoniaque (Otto). Précipité blanc, qui perd toute son eau de cristallisation à 130 degrés.

Le *fumarate de cuivre*, $C^8H^2Cu^2O^8 + 3H^2O^2$, s'obtient sous forme d'une poudre cristalline, lorsqu'on précipite le fumarate de potassium par le sulfate de cuivre. C'est un sel bleu pâle, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les acides nitrique et chlorhydrique. Fait-on dissoudre à chaud l'acide fumarique dans l'acétate de cuivre, il se dépose, au bout de quelques instants, une poudre cristalline d'un vert bleuâtre, perdant deux molécules d'eau à 100 degrés, une seconde à 200 degrés, en tout 23,61 pour 100 d'eau de cristallisation. Ce sel brunit vers 230 degrés, et commence à s'altérer partiellement.

Le *fumarate de cuprammonium* se dépose sous la forme de petits octaèdres bleu foncé, lorsqu'on évapore une dissolution ammoniacale du sel précédent ; on l'obtient en aiguilles soyeuses par une affusion d'alcool.

Le *fumarate d'argent*, $C^8H^2Ag^2O^8$, se prépare en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution d'un fumarate alcalin. Il est explosif, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque, celle-ci abandonnant à l'évaporation de petits prismes brillants, retenant de l'ammoniaque.

Le nitrate mercureux donne, avec l'acide fumarique et les fumarates alcalins, un précipité blanc, cristallin, qui ne perd rien à 100 degrés. Suivant Rieckher, le fumarate de potassium donne, avec le sublimé, un mélange d'aiguilles jaunes et d'un sel blanc cristallin. L'acide libre ne précipite d'ailleurs ni le sublimé, ni le nitrate mercurique, et ne dissout pas à chaud l'oxyde mercurique.

ACIDE CHLOROFUMARIQUE.

Équiv... $C^8H^3ClO^8$.
Atom... $C^4H^3ClO^4$.

Lorsqu'on chauffe 1 partie d'acide tartrique avec 5,5 parties de perchlorure de phosphore, il se fait du chlorure chlorofumarique, $C^8HClO^4Cl^2$, qu'on chauffe à 120 degrés dans un courant d'air, pour entraîner l'oxychlorure de phosphore (1). On obtient le même corps en faisant passer du chlore dans du chlorure de succinyle (Kauder). En effet, en le traitant par l'alcool méthylique, au réfrigérant ascendant, on le convertit en un éther diméthylique, identique dans les deux cas, bouillant à 223-225 degrés, donnant le même acide à la saponification. En d'autres termes, d'après Kauder, le chlorure chloromaléique de Perkin et Duppa doit être envisagé comme le chlorure monochlorofumarique.

L'acide monochlorofumarique cristallise en petits mamelons, fusibles à 191 degrés, pouvant être volatilisés sans altération. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fort peu dans la benzine et dans la ligroïne. Il est isomérique avec le dérivé qui a été préparé par Carius, en faisant réagir l'acide chloreux sur la benzine.

Le *sel de potassium*, $C^8H^2KClO^8$, cristallise en prismes limpides, anhydres.

Le *sel de baryum*, $C^8HBa^2ClO^8 + 3H^2O^2$, cristallise en prismes transparents, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^8HAg^2ClO^4$, est un précipité amorphe, peu soluble (K.).

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2[C^8H^3ClO^4]$, en atomes :

$$C^6H^7ClO^4 + C^4HClO(CH^3)^2,$$

est un liquide bouillant à 224 degrés.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4[C^8H^3ClO^4]$, bout à 243-245 degrés, sous la pression de $0^m,735$; sa densité, à 20 degrés, est de 1,178 (Claus).

ACIDE DIBROMOFUMARIQUE.

Équiv... $C^8H^2Br^2O^8$.
Atom... $C^4H^2Br^2O^4 = CO^2H.CHBr.CHBr.CO^2H$.

On ne connaît pas le dérivé monobromé, à moins qu'il ne soit identique avec l'acide isobromomaléique.

Le dérivé dibromé a été découvert par Bandrowski, en fixant du brome sur l'acide acétylène-dicarbonique :

$$C^8H^2O^8 + Br^2 = C^8H^2Br^2O^8.$$

(1) Perkin et Duppa, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 105.

L'absorption a lieu sur une solution aqueuse. Il se dépose un liquide huileux, qui est du bromoforme, accompagné de petites aiguilles incolores, insolubles dans l'eau; la solution aqueuse, concentrée sous la cloche sulfurique, laisse déposer de petits cristaux mamelonnés, qui sont beaucoup plus nets après une nouvelle cristallisation.

L'acide dibromofumarique est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 219-220 degrés, en se décomposant partiellement. Soumis graduellement à l'action de la chaleur, il passe à la distillation et se convertit en acide dibromomaléique, fusible à 108 degrés.

Le *sel de plomb*, $C^8Br^2Pb^2O^8$, se précipite, dans des solutions concentrées, en courtes aiguilles, assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^8Br^2Ag^2O^8 + Aq$, est un précipité cristallin, très explosif.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE FUMARIQUE.

ANSCHÜTZ. — Action de l'éther méthyliodhydrique sur les maléate et fumarate d'argent. *Soc. chim.*, XXXIII, 363.

— Éthers de l'acide fumarique. *Soc. chim.* XXXIV, 488.

ANSCHÜTZ et WIRTZ. — Décomposition d'éthers fumariques aromatiques par la chaleur. *Soc. chim.*, XLVI, 393.

BANDROWSKI. — Recherches sur l'acide acétylène-dicarbonique : acide dibromofumarique. *Soc. chim.*, XXXIV, 239.

BISCHOFF et EMMERT. — Acides bi et pentabibasiques de la série grasse. *Soc. chim.*, XXXVIII, 205.

BOLLEY. — Acide fumarique dans l'*Agericus piperatus*. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXVI, 44.

BRACONNOT. — Recherches sur l'acide malique. *Ann. chim. et phys.*, VIII, 149.

CARIUS. — Acides phénaconique et fumarique. *Soc. chim.*, XVII, 57.

DELFFS. — Préparation de l'acide fumarique de Winckler. *Ann. de Poggend.*, LXXX, 435.

DEMARÇAY. — Identité de l'acide fumarique de Winckler avec l'acide pyromaléique de Pelouze. *Ann. ch. et phys.*, LXVI, 429.

DESSAIGNES. — Acide fumarique du *Boletus pseudo-ignarius*. Fumaramide et fumarimide. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 145; *Compt. rend.*, XXX, 324.

DUPPA et PERKIN. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide malique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVI, 231.

JUNGFLEISCH. — Transformation de l'acide malique en acide fumarique. *Soc. chim.*, XXX, 147.

KAUDER. — Action du chlore sur le chlorure de succinyle. *Soc. chim.*, XLV, 401.

KÉKULÉ. — Acides fumarique et maléique : leurs rapports avec l'acide succinique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIII, 366.

— Action du perchlorure de phosphore; chlorure de fumaryle.

— Sur l'isomérie des acides fumarique et maléique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 492; *Rép. de chim. pure*, V, 37 (1863).

— Transformation de l'acide monobromosuccinique en acide fumarique. *Ann. chim. et phys* [4], II, 476.

— Électrolyse de l'acide fumarique. *Soc. chim.*, I, 247.

— Constitution des acides fumarique et maléique. *Soc. chim.*, X, 456.

KOMNENOS. — Action des aldéhydes de la série grasse sur l'acide malonique. *Soc. chim.*, XL, 470.

KÖRNER et MENOZZI. — Action de l'iodure de méthyle sur l'asparagine. *Soc. chim.*, XLI, 649.

LASSAIGNE. — Transformation de l'acide gallique en acide fumarique. *Ann. chim. et phys.* [2], XI, 93.

LAUBENHEIMER. — Éthers éthyliques de l'acide formique. *Soc. chim.*, XVIII, 500.

LIMPRICHT. — Acide dibromofumarique et anhydride, dérivé de l'acide pyromucique. *Soc. chim.*, XIX, 463.

Messel. — Acide sulfofumarique. *Soc. chim.*, XV, 88.
Pelouze. — Action de la chaleur sur l'acide malique. *Ann. chim. et phys.*, LVI, 72.
Perkin. — Acides maléique et fumarique. *Soc. chim.*, XXXVII, 554.
Pfaff. — Acide lichénique retiré du lichen d'Islande. *Berz. Jahresb.*, VII, 216.
Probst. — Acide fumarique du *Glacium luteum. Ann. der Chem. und Pharm.*, XXI, 248
Rieckher. — Fumarates. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XIL, 31.
Swarts. — Emploi de IK pour déshydrogéner. *Soc. chim.*, XI, 61.
Tanatar. — Acide dioxyfumarique. *Soc. chim.*, XXXIV, 492, 494.
Tanatar et Werico. — Sur l'acide fumarique et l'acide malique inactif provenant de l'acide glycérique. *Soc. chim.*, XXIV, 195.
Wicke. — Acide fumarique du *Corydalis bulbosa. Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 225.
Winckler. — Acide du *Fumaria officinalis. Ann. der Chem. und Pharm.*, IV, 230.

II

ACIDE MALÉIQUE.

Équiv... $C^8H^4O^8$.
Atom... $C^4H^4O^4 = CO^2H.CH^2.C.CO^2H$ (?).

Syn. — *Acide pyromalique, Acide pyrosorbique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

Entrevu dans la distillation de l'acide malique par Vauquelin, Braconnot et Lassaigne, l'acide maléique n'a été obtenu à l'état de pureté, par Pelouze, qu'en 1834.

Lorsqu'on chauffe l'acide malique, il fond vers 100 degrés et se décompose vers 176 degrés en perdant de l'eau, sans dégagement gazeux ni dépôt de charbon. On voit distiller le long de la cornue un liquide incolore, qui se transforme bientôt en beaux cristaux, constituant un mélange d'acide maléique et d'anhydride maléique, tandis qu'il reste dans la cornue de l'acide fumarique. Si on chauffe rapidement vers 200 degrés, les mêmes produits prennent naissance, mais c'est l'anhydre maléique qui prédomine; au contraire, en ne dépassant pas 150 degrés, on obtient surtout de l'acide fumarique. D'ailleurs, les acides maléique et fumarique se transforment eux-mêmes en anhydride maléique par l'action prolongée de la chaleur (Pelouze).

L'acide maléique prend naissance :

1° Lorsqu'on chauffe graduellement le succinate d'argent de 100 à 180 degrés (Bourgoin) :

$$C^8H^4Ag^2O^8 = Ag^2 + C^8H^4O^8;$$

2° Lorsqu'on chauffe à 100 degrés l'acide fumarique avec le chlorure d'acétyle, en présence de l'acide acétique, ce qui fournit l'anhydride maléique (Perkin) :

$$C^8H^4O^8 = H^2O^2 + C^8H^2O^6.$$

Même réaction lorsqu'on traite le fumarate d'argent par le chlorure fuma-

rique (P.) ; ou lorsqu'on chauffe, à la pression ordinaire, l'acide monobromo ou monochlorosuccinique (Anschütz et Bennert) :

$$C^8H^5ClO^8 = HCl + H^2O^2 + C^8H^2O^6;$$

ou encore en soumettant à la distillation l'acide acétylmaléique (Anschütz) :

$$C^4H^2O^2(C^8H^4O^8) = C^4H^4O^4 + C^8H^2O^6;$$

3° En traitant, dans un appareil à reflux, l'acide α-dibromopropionique par une lessive de potasse et par le cyanure de potassium (Tanatar); il se fait de l'acide α-bromacrylique, puis de l'acide α-cyanacrylique, que l'alcali saponifie à la manière ordinaire :

$$C^6H^4Br^2O^4 = HBr + C^6H^3BrO^4,$$
$$C^6H^3(C^2Az)O^4 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^4O^8;$$

4° En chauffant vers 220 degrés, en tubes scellés, l'éther dichloracétique avec de la poudre d'argent ou encore avec du sodium, en présence, dans ce dernier cas, de l'éther anhydre pour modérer la réaction, puis en saponifiant par la baryte ce qui passe au-dessus de cette température (Tanatar) :

$$2(C^4H^4[C^4H^2Cl^2O^4]) + 2Ag^2 = 2AgCl + 2C^4H^4(C^8H^4O^8);$$

5° Dans la saponification par la baryte de l'acide trichlorophénomalique de Carius (Kékulé et O. Strecker) :

$$C^{10}H^3Cl^3O^6 + H^2O^2 = C^2HCl^3 + C^8H^4O^8.$$

Pour préparer l'acide maléique, on remplit au quart une cornue spacieuse d'acide malique, et on pousse vivement la distillation. Dès que le résidu s'épaissit dans la cornue, on retire le feu et on laisse la réaction se continuer d'elle-même, jusqu'à ce qu'il reste dans la cornue une masse entièrement solidifiée. Le produit distillé, concentré à une douce chaleur, donne, du premier coup, une belle cristallisation d'acide maléique. On peut en retirer une nouvelle quantité en soumettant le résidu de la cornue à la distillation; mais le produit est alors coloré et difficile à purifier.

Anschütz conseille de traiter l'acide maléique brut par le chlorure d'acétyle, ce qui fournit l'anhydride, qu'on fait cristalliser dans le chloroforme, avant de le traiter par l'eau. 1 kilogramme d'acide malique fournit 200 grammes environ d'anhydride.

Perkin traite directement l'acide malique par l'anhydride acétique et soumet à la distillation le mélange dès que le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé.

PROPRIÉTÉS.

L'acide maléique cristallise dans le système monoclinique (Bodwig, Loschmidt); il est alors en prismes rhomboïdaux obliques, dont les sommets portent des faces octaédriques. Il est incolore, inodore, à saveur acide, suivie d'une sensation désagréable. Il fond à 130 degrés, entre en ébullition vers 160 degrés, pour se dédoubler en eau et anhydride; d'après Reicher, cette décomposition s'effectue déjà dans le vide, au voisinage de 100 degrés. Si au lieu de le chauffer simplement à 160 degrés, on le fait bouillir dans un tube long et étroit, de manière à faire refluer sur la masse l'eau qui se dégage, il se convertit en acide fumarique; même transformation dans un tube fermé, sans que rien se dégage ou s'absorbe (Pelouze); la même transformation s'effectue encore plus nettement lorsqu'on le chauffe en vase clos, vers 200 degrés, avec de l'eau, mais il y a formation aussi d'acide malique inactif. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que son isomère; la dissolution aqueuse, qui rougit fortement le tournesol, abandonnée à elle-même, grimpe le long des parois du vase et s'effleurit sous forme de choux-fleurs; il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Traité par l'amalgame de sodium, il se comporte comme l'acide fumarique; comme ce dernier, il donne de l'acétylène sous l'influence du courant électrique. Il se combine au brome, dès la température ordinaire, pour engendrer de l'acide isodibromosuccinique. Chauffé avec les hydracides ou l'acide azotique, il se convertit en acide fumarique; avec l'acide bromhydrique, saturé à zéro, il donne, en outre, de l'acide bromosuccinique (Fittig). Il fixe directement une molécule d'hydrogène ou de brome, pour se transformer soit en acide succinique, soit en acide succinique bibromé, isomère avec celui que fournit l'acide fumarique dans les mêmes conditions.

Il ne précipite pas l'eau de chaux; mais avec l'eau de baryte il y a formation d'un précipité blanc, qui se change peu à peu en paillettes cristallines : un excès d'eau de baryte ou d'acide maléique redissout le précipité, qui n'exige, d'ailleurs, pas beaucoup d'eau pour disparaître.

Dans une dissolution très étendue, l'acétate de plomb y fait naître un précipité blanc, insoluble, qui se transforme en quelques minutes en belles lamelles brillantes, d'un aspect micacé; avec un soluté concentré, un excès de réactif détermine la formation d'une masse blanche, tremblotante, rappelant l'empois d'amidon; une petite affusion d'eau fait apparaître des cristaux brillants de maléate de plomb, qui remplacent bientôt complètement la masse gélatineuse.

Soumis à la fermentation, en présence d'une matière albuminoïde, comme le fromage, le maléate de chaux se transforme en succinate (Dessaignes).

Les oxydants, notamment le permanganate de potassium, transforment, par oxydation, l'acide maléique en acide tartrique inactif.

MALÉATES.

Les maléates ont été étudiés par Lassaigne, Pelouze, Büchner, Rodewig, Otto, Anschütz.

Les maléates ressemblent beaucoup aux fumarates. A part ceux de plomb, de cuivre et d'argent, ils sont solubles dans l'eau ; les sels acides sont moins solubles que les sels neutres correspondants. Les différences de solubilité sont caractéristiques : tandis que les maléates ne sont pas précipités par les acides, si on ajoute un acide minéral à une solution assez concentrée et non chauffée d'un fumarate, il se produit un précipité d'acide fumarique.

Gal et Werner ont déterminé la chaleur de neutralisation de l'acide maléique vers 20 degrés :

$C^8H^4O^8$ (32 lit.) + 1re NaO (4 lit.)......	$+ 13^{Cal},295$
+ 2^e^ NaO............	$+ 13^{Cal},325$
	$26^{Cal},620$
$C^8H^4O^8 + 2NaO$..................	$26^{Cal},648$

Chaleur de dissolution directe vers 20 degrés :

$C^8H^8O^8 + 860\ (H^2O^2)$................ $- 4^{Cal},438$

Le *maléate neutre d'ammoniaque* se prépare en saturant par l'ammoniaque une solution aqueuse d'acide maléique ; à l'évaporation dans le vide, il se sépare une gelée cristalline, déliquescente, insoluble dans l'alcool, sans action sur la lumière polarisée.

Le *sel acide*, $C^8H^3(AzH^4)O^8$, s'obtient en neutralisant exactement par l'ammoniaque un soluté d'acide maléique, et en ajoutant une quantité de ce dernier égale à celle qu'on a déjà employée. A une douce chaleur, il se dépose des lamelles inaltérables à l'air, fort solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, ne perdant rien à 100 degrés. Soumis à la distillation sèche, il se comporte comme le bimalate d'ammonium et se convertit en acide aspartique par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique (Dessaignes).

Le *maléate neutre de potassium*, $C^8H^2K^2O^8$ (à 100 degrés), s'obtient en saturant une solution aqueuse de l'acide par le carbonate de potassium, évaporée en consistance de sirop : la liqueur abandonne des cristaux radiés, mous comme de la cire, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, attirant l'humidité de l'air ; additionné d'alcool, leur soluté concentré laisse précipiter le sel sous forme d'une poudre grenue, cristalline.

Le *sel acide*, $C^8H^3KO^8 + Aq$, se forme lorsqu'on ajoute au soluté du sel précédent une quantité d'acide maléique égale à celle qu'il renferme déjà. Par concentration à chaud, il se dépose de petits cristaux très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, ne perdant pas de leur poids à 100 degrés.

Lorsqu'on ajoute de l'acide maléique à une solution concentrée du sel neutre, il ne se dépose que lentement des cristaux de bimaléate.

Le *sel double d'ammonium et de potassium* n'a pas été obtenu par Büchner.

Le *maléate neutre de sodium*, $C^8H^2Na^2O^8$, se prépare comme le sel potassique, au moyen du carbonate de sodium; par concentration, il se dépose en fines aiguilles. La solution aqueuse et concentrée est précipitée par l'alcool sous forme d'une poudre cristalline, non déliquescente.

Le *sel acide*, $C^8H^4NaO^8 + 3H^2O^2$, qu'on prépare comme le sel de potassium correspondant, est en prismes rhomboïdaux peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool. Il contient 28,3 pour 100 d'eau, qu'il perd à 100 degrés. Il se précipite à l'état cristallin lorsqu'on ajoute de l'acide acétique dans une dissolution concentrée du sel neutre.

Le *maléate de potassium et de sodium*, $C^8H^2KNaO^8 + H^2O^2$, a été préparé par Büchner en saturant par du carbonate sodique une solution d'acide maléique, ajoutant autant de ce dernier et neutralisant par le carbonate de potassium. Évaporée en consistance sirupeuse, la liqueur laisse déposer de petits cristaux, assez semblables à ceux du tartrate de chaux, très déliquescents; on en obtient davantage par une addition d'alcool. Sous la cloche sulfurique, le sel perd 9,13 pour 100 d'eau.

Le *maléate neutre de baryum*, $C^8H^2Ba^2O^8 + 2H^2O^2$, s'obtient en saturant à chaud une solution d'acide maléique par le carbonate de baryum, on filtre à l'ébullition. Traite-t-on directement la solution par l'eau de baryte, il se forme un précipité blanc, pulvérulent, qu'une affusion d'eau fait disparaître, pour se reproduire au bout de quelque temps sous forme d'écailles brillantes.

Il cristallise en aiguilles étoilées, perdant à l'air 5,62 pour 100 d'eau. Il es peu soluble dans l'eau froide, aisément dans l'eau bouillante, ainsi que dans les acides acétique et maléique, et dans un excès d'eau de baryte. Une solution concentrée d'acide maléique fournit avec l'acétate de baryum une poudre grenue, cristalline. Suivant Anschütz, il existe un hydrate à une seule molécule d'acide de cristallisation.

Le *sel acide*, $C^8H^3BaO^8 + 5Aq$, se forme au moyen du sel précédent et de l'acide maléique; on peut aussi saturer ce dernier à l'ébullition par du carbonate de baryum et ajouter à la liqueur, filtrée bouillante, autant d'acide qu'elle en renferme déjà. Il ne se dépose des cristaux confus que par une forte concentration. Ces cristaux, qui sont acides au papier de tournesol, sont fort solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils perdent 19,67 pour 100 d'eau à 100 degrés.

Le *maléate de strontium*, $C^8H^2Sr^2O^8 + H^2O^2$, qui se prépare comme le sel neutre de baryum, se dépose par concentration sous forme de fines aiguilles soyeuses.

Le *sel acide*, $C^8H^3SrO^8 + 4H^2O^2$, qui se prépare comme le sel correspondant de baryum, cristallise en prismes rectangulaires, limpides, très acides au tournesol, perdant 31,4 pour 100 d'eau à 100 degrés; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *maléate neutre de calcium*, $C^8H^2Ca^2O^8 + H^2O^2$, a été obtenu par Büchner

sous forme de petites aiguilles très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, en saturant à l'ébullition l'acide maléique par le carbonate de chaux, concentrant la liqueur à une douce chaleur.

Suivant Pelouze, une solution concentrée de chlorure de calcium ne trouble pas une solution de maléate neutre de potassium; mais, après quelques jours, il se forme des aiguilles cristallines; qui ne se dissolvent plus que dans une grande quantité d'eau.

Le *sel acide*, $C^8H^3CaO^8 + 5\,Aq$, se prépare avec le sel neutre qu'on dissout dans l'eau et qu'on additionne d'autant d'acide libre qu'il en renferme déjà. A l'évaporation, il se dépose de longs prismes rhomboïdaux, acides au tournesol, inaltérables à l'air, perdant 24,1 pour 100 d'eau à 100 degrés. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel neutre de magnésium*, $C^8H^2Mg^2O^8 + 3\,H^2O^2$, préparé en saturant à l'ébullition l'acide maléique par le carbonate de magnésie, se dépose à l'évaporation sous forme d'une masse spongieuse, boursouflée, soluble dans l'eau, non hygrométrique, perdant 27,26 pour 100 d'eau à 100 degrés. Sa solution concentrée donne par l'alcool fort un précipité volumineux.

Le *sel acide*, $C^8H^3MgO^8 + 3\,H^2O^2$, qu'on obtient comme celui de calcium, se dépose par concentration en petits cristaux rhomboïdaux, limpides, croquant sous la dent, très amers, fort solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il perd 34,95 pour 100 d'eau à 100 degrés.

Le *maléate de zinc*, $C^8H^2Zn^2O^8 + 2\,H^2O^2$, se forme lorsqu'on sature à l'ébullition une solution aqueuse d'acide libre par le carbonate de zinc. La liqueur filtrée laisse déposer à l'évaporation des flocons gélatineux, qui deviennent entièrement cristallins par le repos. Ces cristaux, qui n'éprouvent aucune perte à 100 degrés, sont fort solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *maléate de nickel*, $C^8H^2Ni^2O^8 + H^2O^2$, se prépare à l'ébullition avec du carbonate de nickel; la liqueur filtrée, qui est d'un vert foncé, fournit par concentration un liquide visqueux, qui abandonne finalement des cristaux sous forme de croûtes cristallines d'un vert-pomme. Ce sel, qui est fort soluble dans l'eau, est insoluble dans l'alcool.

Maléate neutre de cuivre, $C^8H^2Cu^2O^8 + H^2O^2$. — Lorsqu'on fait bouillir le carbonate de cuivre avec une solution aqueuse d'acide maléique, la liqueur filtrée ne retient en dissolution qu'une petite quantité de sel, qui cristallise par concentration. Le résidu, resté sur le filtre, étant traité par l'acide acétique, l'excès de carbonate est détruit et il reste des cristaux de maléate de cuivre, qu'on lave à l'eau.

En évaporant à une douce chaleur une solution concentrée d'acétate de cuivre, en présence d'une quantité convenable d'acide maléique, il se dégage de l'acide acétique, et il se dépose des cristaux bleu clair de maléate de cuivre. Sel peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, aisément soluble dans l'ammoniaque.

Le *maléate de cuprammonium*, $C^8H^2Cu^2O^8 + 2\,AzH^3 + 2\,H^2O^2$, s'obtient sous forme cristalline, d'un bleu d'azur, en concentrant une solution de maléate de cuivre dans l'ammoniaque et en ajoutant de l'alcool au liquide concentré. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Maléate de fer. — Ni l'acide maléique, ni le sel de potasse neutre ne précipitent l'acétate ferrique; le sel ammoniacal ne précipite pas non plus le chlorure ferrique, mais une solution bouillante d'acide maléique dissout une petite quantité d'hydrate ferrique; la solution brune ne laisse à l'évaporation qu'un liquide sirupeux, rouge brun.

Le *maléate neutre de plomb*, $C^8H^2Pb^2O^8 + 3\,H^2O^2$, se prépare en mélangeant des solutions de nitrate de plomb et de maléate alcalin. On recueille des flocons blancs, qui se convertissent peu à peu en une masse semblable à de l'empois d'amidon; cette masse, qui se contracte par des lavages, finit par se transformer en paillettes nacrées. Les trois molécules d'eau de cristallisation ne sont enlevées que difficilement par la dessiccation.

Sel très soluble dans l'acide nitrique, insoluble dans l'acide acétique.

L'acide maléique libre précipite l'acétate de plomb, mais non le nitrate; avec des liqueurs étendues, le précipité se convertit en belles paillettes micacées (Pelouze).

Le *sel basique*, $C^8H^2Pb^2O^8 + 2\,PbO$ (à 100 degrés), a été préparé par Otto en ajoutant à l'acide maléique, préalablement neutralisé, un excès de sous-acétate de plomb; le précipité, qui se dissout à l'ébullition, se dépose ensuite à l'état cristallin.

Maléates d'argent. — La solution d'acide maléique ne précipite pas le nitrate d'argent; mais avec un maléate alcalin il se forme un précipité blanc de maléate neutre d'argent, $C^8H^2Ag^2O^8$, précipité qui se convertit dans l'espace d'une heure ou deux en gros cristaux limpides, adamantins (Liebig).

Évapore-t-on à une douce chaleur une solution d'acide maléique et de nitrate d'argent, on voit se former de fines aiguilles incolores, ayant la composition d'un *maléate acide*, $C^8H^3AgO^8$ (à 100 degrés).

Enfin, traitée par le nitrate mercureux, la solution maléique fournit des flocons blancs de *maléate de mercure*.

Le maléate d'argent sert à préparer les éthers maléiques: il suffit de faire réagir sur le sel un iodure alcoolique. Il faut éviter toutefois avec le plus grand soin un excès d'iode pouvant provenir de l'iodure, ce métalloïde transformant intégralement l'acide maléique et les éthers en dérivés fumariques correspondants (Anschütz).

L'*éther diméthylmaléique*, $2\,C^2H^2(C^8H^4O^8)$, en atomes:

$$C^6H^8O^4 = C^4H^2O^4(CH^3)^2,$$

est un liquide incolore, bouillant à 205 degrés, ayant pour densité 1,529 à 14 degrés (A.).

L'éther diéthylique, 2 $C^4H^4(C^8H^4O^8)$, en atomes :

$$C^8H^{12}O^4 = C^4H^2O^4(C^2H^5)^2,$$

bout à 225 degrés. Le brome le transforme d'abord en dérivé dibromofumarique, puis en éther dibromosuccinique, fusible à 58 degrés (A.).

En chauffant les deux éthers précédents au réfrigérant ascendant, en présence de quelques parcelles d'iode, la température de la vapeur s'abaisse et reste stationnaire lorsque les éthers maléiques sont transformés en éthers fumariques.

Le *chlorure maléique*, $C^8H^2Cl^2O^4$, semble prendre naissance lorsqu'on attaque l'anhydride maléique par le perchlorure de phosphore; il faut distiller dans le vide à 70-71 degrés, sous une pression de 11 millimètres. Il se transforme lentement par le repos ou à chaud en chlorure fumarique.

Anhydride maléique.

Équiv... $C^8H^2O^6$.
Atom... $C^4H^2O^3$.

Il prend naissance dans la distillation rapide des acides maléique et fumarique (Pelouze).

Pour le préparer, on distille rapidement l'acide maléique, jusqu'à ce que le résidu renferme de l'acide fumarique cristallisé; on rectifie le produit distillé en mettant de côté les premières portions très aqueuses; on répète la rectification jusqu'à ce que le produit ne donne plus d'eau à la distillation et ne laisse plus, comme résidu, d'acide fumarique.

Il cristallise en prismes qui appartiennent au système triclinique (Bodewig). Il fond à 53 degrés (Anschütz), à 57 degrés (Pelouze), à 60 degrés (Fittig); il bout à 176 degrés (P.), 196 degrés (Kékulé), 202 degrés (Anschütz), à 82 degrés sous la pression de 14 millimètres (A.). Chauffé un peu au-dessus de son point d'ébullition, il se décompose en brunissant et en dégageant des gaz.

A 100 degrés le brome le convertit en anhydride isobromosuccinique, $C^8H^2Br^2O^6$, tandis que l'eau le ramène à l'état d'acide ordinaire; le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure fumarique. Une solution acétique, saturée à froid de gaz chlorhydrique, le transforme en acide chlorosuccinique, à la température de 100 degrés.

ACIDE CHLOROMALÉIQUE.

Équiv... $C^8H^3ClO^8$.
Atom... $C^4H^3ClO^4$.

Lorsqu'on fait réagir l'acide chloreux sur la benzine, ou plus exactement le chlorate de potassium sur un mélange d'acide sulfurique et de benzine, on obtient l'acide trichlorophénomalique de Carius :

$$C^{12}H^6 + 2\,ClHO^2 + 5\,O^2 = C^2O^4 + 3\,H^2O^2 + C^{10}H^3Cl^3O^6.$$

Il reste dans les eaux mères un acide amorphe, que l'acide iodhydrique transforme en acide succinique, et que la baryte dédouble en carbonate, chlorure et chloromaléate de baryum. Pour isoler l'acide chloré, on transforme ce dernier sel en sel potassique anhydre, qu'on fait cristalliser et qu'on décompose à la manière ordinaire.

Il cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles à 171-172 degrés, perdant de l'eau à 180 degrés pour fournir un anhydride liquide; l'acide iodhydrique le convertit en acide succinique.

Le *sel de potassium acide*, $C^8H^2ClKO^8 + H^2O^2$, cristallise en prismes rhombiques, qui perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés. 100 parties d'eau à 6 degrés en prennent 6,13 parties.

Le *sel de baryum*, $C^8HBa^2ClO^4 + 5Aq$, est en croûtes cristallines, aussi solubles à froid qu'à chaud.

Le *sel de plomb*, $C^8HPb^2ClO^4$ (à 100 degrés), est un précipité floconneux, jaunâtre, amorphe.

Le *sel d'argent*, $C^8HAg^2ClO^4$, est un précipité blanc, anhydre, cristallin (Carius).

ACIDE CHLOROMALÉIQUE (CHLOROFUMARIQUE ?).

Équiv... $C^8H^3ClO^8$.
Atom... $C^4H^3ClO^4$.

L'acide acétylène-dicarbonique, $C^8H^2O^8$, s'unit quantitativement aux hydracides, notamment à l'acide chlorhydrique, pour engendrer un produit d'addition, qui répond à la formule d'un acide chloromaléique ou chlorofumarique :

$$C^8H^2O^8 + HCl = C^8H^3ClO^8.$$

On agite dans un flacon, bouchant à l'émeri, l'acide organique avec la quantité d'hydracide nécessaire pour opérer la dissolution; le mélange s'échauffe et laisse bientôt déposer un précipité blanc, qu'on sèche sous la cloche sulfurique et qu'on purifie par cristallisation dans l'éther.

Il est en petits cristaux microscopiques, fusibles à 178 degrés et distillant vers 190 degrés, en se décomposant. Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de potassium*, $C^8H^3KClO^8$, se prépare en saturant une solution aqueuse de l'acide par le carbonate de potasse; on peut le faire cristalliser dans l'eau; par une évaporation lente, il se dépose sous forme de cristaux transparents.

Le *sel plombique*, $C^8HPb^2ClO^8 + 2H^2O^2$, est un précipité floconneux qu'on prépare avec l'acétate de plomb et qui devient peu à peu cristallin.

Le *sel d'argent*, $C^8HAg^2ClO^8 + H^2O^2$, peut être obtenu par double décomposition en lamelles hexagonales, microscopiques.

Bandrowski pense que cet acide chloromaléique est identique avec celui qui

a été obtenu par Perkin et Duppa en faisant réagir le perchorure de phosphore sur l'acide tartrique.

ACIDE DICHLOROMALÉIQUE.

Équiv... $C^8H^2Cl^2O^8$.
Atom... $C^4H^2Cl^2O^4 = C^2Cl^2(CO^2H)^2$.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition le chlorure de pyrocolle perchloré avec l'acide acétique glacial, additionné d'eau pour donner un trouble persistant, il se dégage des acides carbonique et chlorhydrique ; en distillant dans le vide, on obtient un résidu formé de paillettes jaunâtres, qu'on purifie dans l'eau bouillante ; c'est l'*imide dichloromaléique*, $C^8Cl^2O^4.AzH$, identique au produit qu'on obtient en attaquant par le chlore, à 160-170 degrés, le succinimide. La potasse aqueuse transforme cet imide en acide dichloromaléique, avec dégagement d'ammoniaque ; on acidifie avec de l'acide sulfurique et on agite avec l'éther, qui s'empare de l'acide dichloré.

L'anhydride dichloromaléique prend naissance, à côté du pyrrol tétrachloré et d'autres corps, lorsqu'on attaque le pyrrol par les hypochlorites alcalins (Ciamician et Silber) ; ou encore en chauffant les deux chlorures $C^8Cl^6O^2$, avec de l'acide sulfurique (Kander).

L'acide dichloromaléique est une masse cristalline, déliquescente, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans la benzine et la ligroïne ; il se dédouble à chaud en eau et en anhydride, $C^8Cl^2O^6$.

Le *sel d'argent*, $C^8Ag^2Cl^2O^8$, qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, détone à chaud ; il est assez soluble dans l'eau bouillante.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^8H^2Cl^2O^8)$, en atomes :

$$C^6H^6Cl^2O^4 = C^4Cl^2O^4(CH^3)^2,$$

est un liquide bouillant à 225 degrés, qu'on prépare au moyen de l'anhydride, de l'acide chlorhydrique et de l'esprit de bois (K.).

L'*anhydride*, $C^8Cl^2O^6$, est en lamelles fusibles à 119-120 degrés, sublimables, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone ; l'eau le dissout et le transforme en acide dichloromaléique.

ACIDES BROMOMALÉIQUES.

Équiv... $C^8H^3BrO^8$.
Atom... $C^4H^3BrO^4$.

1° *Acide de Kékulé.*

$$\begin{matrix} CHBr.CO^2H \\ \| \\ C.CO^2H \end{matrix} \quad (?).$$

En présence du brome et de l'eau, l'acide maléique se comporte comme l'acide fumarique : il se transforme en acide bibromosuccinique ; seulement, ce

dernier est accompagné d'un acide beaucoup plus soluble dans l'eau (Kékulé). Lorsqu'on chauffe à 180 degrés l'acide succinique, avec du brome et de l'eau, indépendamment des acides dibromo et isodibromosucciniques, il y a formation d'un acide bromomaléique (K.). Il est préférable de faire bouillir le dibromosuccinate neutre de baryum

$$C^8H^2Br^2Ba^2O^8 = BaBr + C^8H^2BrBaO^8.$$

Ce même corps prend naissance, à côté de l'acide isobromaléique et d'un peu d'acide dibromosuccinique, lorsqu'on chauffe à 200 degrés l'acide fumarique avec du brome et de l'eau (Carius). On épuise par l'éther, qui abandonne d'abord l'acide isobromé.

Suivant Hill et Sanger, lorsqu'on oxyde l'acide dibromopyromucique par l'acide azotique étendu, l'éther extrait un corps très soluble dans l'eau, fusible à 174-175 degrés, ayant la composition d'un *acide bromofumarique*, $C^8H^3BrO^8$. On obtient un dérivé maléique en faisant réagir deux molécules de brome sur une molécule d'acide dibromopyromucique en suspension dans l'eau :

$$C^{10}H^2Br^2O^6 + 2Br^2 + H^2O^2 = 3HBr + C^2O^4 + C^8HBr^3O^8.$$

En ajoutant le brome rapidement, il se forme un liquide huileux, rouge, qui ne tarde pas à se prendre en masse. C'est un dibromure d'acide monobromomaléique, qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne. Traité par la potasse étendue, il se convertit en acide monobromomaléique, fusible à 126-127 degrés (H. et S.).

Petri prépare l'acide bromomaléique en faisant bouillir l'acide bibromosuccinique, pendant deux ou trois heures, avec 20 parties d'eau; on épuise la solution par l'éther.

L'acide bromomaléique cristallise en aiguilles ou en prismes fusibles à 128 degrés (P.), très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il tombe en déliquescence à l'air humide. A la distillation, il se dédouble en eau et en anhydride. L'amalgame de sodium le convertit en acide fumarique, puis en acide succinique (P.). A l'électrolyse, en solution alcaline, il fournit au pôle positif de l'acide bromhydrique et de l'oxyde de carbone (Kékulé) :

$$C^8HBrNa^2O^8 = Na^2 + 4C^2O^2 + HBr.$$

Bouilli avec de l'eau de baryte étendue, il n'est pas altéré; mais une solution concentrée le dédouble en acides bromhydrique, acétique et oxalique (Carius). Il s'unit directement à froid avec l'acide bromhydrique fumant pour engendrer de l'acide dibromosuccinique, avec un peu d'acide isobromomaléique (P.). Les sels ont été étudiés par Kékulé.

Le *sel de sodium* a pour formule :

$$C^8HBrNa^2O^8 + 4H^2O^2.$$

Le *sel de calcium*, $C^8HBrCa^2O^8 + 2H^2O^2$, est en petits mamelons, qui perdent leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Le *sel de baryum*, $C^8H^2BrBaO^8$ (à 100 degrés), est insoluble dans l'alcool.

Le *sel neutre*, $C^8HBrBa^2O^8 + 4H^2O^2$, est précipité de sa solution aqueuse par l'alcool en petites aiguilles (Carius).

Le *sel de plomb*, $C^8HBrPb^2O^8 + H^2O^2$, se prépare au moyen de l'acide libre et de l'acétate de plomb; il se fait un précipité qui se redissout, puis devient stable; en le dissolvant à l'ébullition, il se dépose, par le refroidissement, sous forme d'un produit pulvérulent, soluble dans l'acétate de plomb.

Le *sel d'argent*, $C^8HBrAg^2O^8$, est un corps caséeux, que l'eau bouillante dissout presque sans altération, et abandonne par le refroidissement à l'état cristallin. Il sert à préparer les éthers suivants :

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^8H^3BrO^8)$, en atomes :

$$C^6H^7BrO^4 = C^4HBrO^4(CH^3)^2,$$

bout à 237-238 degrés, sous la pression normale, et à 126-129 degrés sous la pression de 30-40 millimètres.

L'*éther éthylique*, $2C^4H^4(C^8H^3BrO^8)$, en atomes :

$$C^8H^{11}BrO^4 = C^4HBrO^4(C^2H^5)^2,$$

bout à 256 degrés, ou à 143 degrés sous la pression de 30-40 millimètres. Sa densité à 17°,5 est égale à 1,409 (Anschütz).

L'*anhydride*, C^8HBrO^6, qui se forme dans la distillation de l'acide libre, s'obtient encore en chauffant à 180 degrés, en tubes scellés, l'anhydride dibromosuccinique; ou mieux, en chauffant seulement ce dernier à 120-130 degrés, avec de l'anhydride acétique (A.).

Il bout à 215 degrés; il se combine à froid avec l'acide bromhydrique pour se transformer en acide dibromosuccinique; à l'air humide, il reproduit son générateur.

2° *Acide isobromomaléique* (*bromofumarique?*).

$$\left(C^4H^3BrO^4 = \begin{matrix} CBr.CO^2H \\ | \\ CH.CO^2H \end{matrix} \; ?\right).$$

Obtenu par Kékulé en chauffant à 180 degrés l'acide isodibromosuccinique, ou en faisant bouillir le même corps avec de l'eau. On a encore observé sa formation :

1° En faisant réagir à froid l'acide bromhydrique fumant sur l'acide bromomaléique (Petri);

2° En agitant l'acide acétylène-dicarbonique avec une solution d'acide bromhydrique saturée à zéro (Bandrowski);

3° En faisant bouillir avec de l'acide sulfurique l'acide β-bromopyromucique (Hill et Sander).

Il cristallise en aiguilles fusibles à 177-178 degrés (P.); il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. A la distillation, il fournit un anhydride; l'amalgame de sodium le convertit d'abord en acide fumarique, puis en acide succinique (P.). Il se combine à l'acide bromhydrique, lentement à froid, rapidement à 100 degrés, pour engendrer les acides dibromo et isodibromosuccinique.

Le *sel de plomb*, $C^8HBrPb^2O^8 + 2\,H^2O^2$, est une poudre très soluble dans l'acétate de plomb; sa dissolution est précipitée par l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^8HBrAg^2O^8$, est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau, décomposable dans l'eau bouillante; dissous dans l'acide azotique étendu, il ne donne pas de bromure d'argent à l'ébullition.

3° *Acide de Hill.*

Ce troisième isomère se forme lorsqu'on décompose une solution aqueuse et froide d'acide mucobromique par une quantité calculée d'hydrate de baryum :

$$C^8H^2Br^2O^6 + H^2O^2 = HBr + C^8H^3BrO^8.$$

L'alcool précipite le sel de baryum, qu'on décompose par l'acide sulfurique. A l'évaporation spontanée, on obtient un sirop, qui se prend peu à peu en une masse cristalline (Hill).

Il fond à 111-112 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peine soluble dans le chloroforme, la benzine, la ligroïne et le sulfure de carbone; sa solution aqueuse, qui est colorée en rouge par le chlorure ferrique, s'altère déjà à la température ordinaire.

Le *sel de potassium*, $C^8HBrK^2O^8 + H^2O^2$, cristallise en tablettes rhomboïdales, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^8HBrBa^2O^8 + 2\,H^2O^2$, est en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, perdant leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

ACIDE DIBROMOMALÉIQUE.

Équiv... $C^8H^2Br^2O^8$.

Atom... $C^4H^2Br^2O^4 = \begin{matrix} CBr^2.CO^2H \\ | \\ C.CO^2H \end{matrix}$ (?).

Il prend naissance, à côté d'autres dérivés, dans l'action du brome sur l'acide succinique; comme il est un peu volatil avec la vapeur d'eau et facilement entraîné en présence de l'acide bromhydrique, on peut l'isoler par distillation (Kékulé).

On se rend d'ailleurs aisément compte de la présence de l'acide dibromomaléique dans cette réaction; en effet, l'acide dibromosuccinique, formé en pre-

mier lieu, se transforme partiellement, sous l'influence du brome, en acide tribromé; ce dernier perd de l'acide bromhydrique :

$$C^8H^3Br^3O^8 = HBr + C^8H^2Br^2O^8.$$

La même transformation a lieu dans la préparation de l'acide tribromosuccinique : l'eau mère, au sein de laquelle il se dépose, fournissant toujours par concentration de l'acide bibromomaléique (Bourgoin).

L'acide dibromopyromucique, $C^{10}H^2Br^2O^6$, se dissout à chaud dans l'acide azotique étendu (au $\frac{1}{5}$), en perdant de l'acide carbonique. Le produit de la réaction abandonne à l'éther : 1° de l'*acide mucobromique*, $C^8H^2Br^2O^6$, fusible à 120-121 degrés, insoluble dans l'eau froide; 2° de l'*acide dibromomaléique*, soluble dans l'eau froide. La solution aqueuse, neutralisée par le carbonate de baryum, et additionnée d'alcool, laisse déposer du dibromomaléate de baryum, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Oxydé par l'acide azotique, l'oxyde d'argent, l'eau de brome, l'acide mucobromique se convertit en acide dibromomaléique (Hill, Sanger).

L'acide dibromomaléique se présente sous forme d'un agrégat cristallin, fusible à 123°,3 (Ciamician et Silber). Il est peu stable, car, lorsqu'on le chauffe graduellement, il se sublime et se transforme en anhydride, fusible à 114-115 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans la benzine, la ligroïne, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Le *dibromomaléate de baryum*, $C^8Br^2Ba^2O^8 + 2H^2O^2$, cristallise en tablettes rhombiques. 100 parties d'eau à 19 degrés dissolvent 5,66 de sel anhydre; il est insoluble dans l'alcool fort, à peine dans l'alcool étendu.

Le *sel de plomb*, $C^8Br^2Pb^2O^8 + H^2O^2$, se prépare simplement en versant de l'acétate de plomb dans un soluté de l'acide libre. Il se dissout un peu dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles microscopiques.

Le *sel d'argent*, $C^8Br^2Ag^2O^8$, est un précipité cristallin, détonant par le choc et sous l'influence de la chaleur. Délayé dans l'eau et chauffé en vase clos vers 150 degrés, il perd son brome et se transforme en acide dioxymaléique (Bourgoin) :

$$C^8Br^2Ag^2O^8 + 2H^2O^2 = 2AgBr + C^8H^4O^{12}.$$

Traité par le brome, l'acide dibromomaléique peut perdre tout son oxygène à l'état d'acide carbonique pour se convertir en hydrure d'éthylène tétrabromé (Bourgoin) :

$$C^8H^2Br^2O^8 + Br^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4.$$

L'*anhydride dibromomaléique*, $C^8Br^2O^6$, *acide bromomucobromique* de Hill et Jackson, se forme lorsqu'on fait réagir à 140-150 degrés une molécule de brome sur deux molécules d'acide mucobromique; il se forme en même temps de l'acide bromhydrique, du gaz carbonique, et une petite quantité

d'acide dibromosuccinique. On l'obtient régulièrement en distillant l'acide dibromosuccinique dans un courant d'acide carbonique (Hill).

Il se sublime sous forme d'aiguilles larges, brillantes, fusibles à 114-115 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'essence de pétrole, le sulfure de carbone; traité par l'eau, il reproduit lentement son générateur.

ACIDE IODOMALÉIQUE.

Équiv... $C^8H^3IO^8$.
Atom... $C^4H^3IO^4$.

Syn. — *Acide iodofumarique* (?).

Obtenu par Bandrowski en dissolvant à froid l'acide acétylène-dicarbonique dans de l'acide iodhydrique saturé à zéro :

$$C^8H^2O^8 + HI = C^8H^3IO^8.$$

La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur; par le refroidissement, il se dépose de fins cristaux, fusibles à 182-184 degrés, mais en se décomposant. Ce produit d'addition est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de potassium*, $C^8H^2KIO^8$, est en petits cristaux, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^8HPb^2IO^8 + 2\,H^2O^2$, est une poudre amorphe, qui finit par devenir cristalline.

Le *sel d'argent*, $C^8HAg^2IO^8$, est un précipité amorphe, qui se transforme lentement en cristaux microscopiques.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE MALÉIQUE.

Anschütz. — Éthers des acides fumarique et maléique. *Soc. chim.*, XXXIV, 488.
— Anhydride acétylmalonique. *Soc. chim.*, XXXVII, 312.
Anschütz et Bennert. — Action du chlorure acétique et de l'acide acétique cristallisable. *Soc. chim.*, XXXVIII, 301.
Bandrowski. — Produits d'addition de l'acide acétylène-dicarbonique. *Soc. chim.*, XXXVII, 312.
Bodewig. — Cristallisation de l'acide maléique. *Jahr. der Chem.*, 716 (1881).
Büchner. — Maléates. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XIL, 60.
Bourgoin. — Transformation de l'acide succinique en acide maléique. *Soc. chim.*, XX, 70.
— Acide bibromomaléique. *Soc. chim.*, XXI, 404.
— Transformation de l'acide bibromomaléique en acide dioxymaléique. *Soc. chim.*, XXII, 443.
Carius. — Produits d'addition de la benzine. *Soc. chim.*, XII, 52; XIV, 168.—Acides maléique et phénaconique., *ibid.* 169.

Ciamian et Silber. — Dérivés du pyrocolle. *Soc. chim.*, XLIII, 296. — Dérivés du succinimide, *ibid.*, 476.
— Anhydride dichloromaléique. *Soc. chim.*, XLIV, 463.
Hill. — Sur l'acide mucobromique. *Soc. chim.*, XXXIV, 500.
Hill et Sanger. — Sur les acides pyromuciques substitués. *Soc. chim.*, XLV, 197.
Lassaigne. — Transformation de l'acide malique en acide maléique. *Ann. chim. et phys.* [2], XI, 93.
Loschmidt. — Cristallisation de l'acide maléique. *Jahresb. der Chem.*, 374 (1865).
Otto. — Maléate de plomb. *Soc. chim*, 1, 196.
Ossipoff. — Isomère des acides fumarique et maléique. *Soc. chim.*, L, 137.
Pelouze. — Action de la chaleur sur l'acide maléique. *Ann. chim. et phys.*, LXVI, 72.
Perkin. — Acide fumarique et maléique. *Soc. chim.*, XXXVII, 215, 554.
Petri. — Acide bromomaléique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXCV, 62.
Reigher. — Action de la chaleur sur l'acide succinique. *Recueil des trav. ch. des Pays-Bas*, II, 312.
Canatar. — Acides malique et maléique. *Soc. chim.*, XXXIV, 491.
— Synthèse de l'acide maléique en partant de l'acide dichloracétique. *Soc. chim.*, XXXIV, 252.

II

ACIDES $C^{10}H^6O^8$.

Trois acides importants répondent à la formule $C^{10}H^6O^8$: les acides itaconique, citraconique et mésaconique. Traités par l'amalgame de sodium, ils donnent un seul et même corps, l'acide pyrotartrique, $C^{10}H^8O^8$; mais ils donnent, avec le brome, des dérivés isomériques (Kékulé). Ils peuvent d'ailleurs se transformer les uns dans les autres. C'est ainsi que l'anhydride itaconique se transforme, par distillation, en anhydride citraconique; que l'acide citraconique, chauffé avec de l'eau à 120-130 degrés, ou bouilli avec de l'acide azotique étendu ou avec de l'acide iodhydrique, se transforme, dans le premier cas, en acide itaconique, et dans le second en acide mésaconique. D'après Menschutkin, la vitesse d'éthérification est très différente avec l'alcool isobutylique; elle est de

29,30	pour l'acide	itaconique;
37,87	—	mésaconique;
47,42	—	citraconique.

Suivant Brühl, les propriétés physiques, comme les indices de réfraction, sont également différentes.

I

ACIDE ITACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^6O^8$.

Atom... $C^5H^6O^4 = CH.CH(CO^2H).CH^2.CO^2H = CH^2\langle{}^{CH.CO^2H}_{CH.CO^2H}$.

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il se forme :

1° Dans la distillation de l'acide citrique (Baup) :

$$C^{12}H^8O^{14} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{10}H^6O^8;$$

ou encore en distillant l'acide aconitique (Crasso), ou l'acide itamalique, $C^{10}H^8O^{10}$ (Swarts);

2° En chauffant en vases clos vers 160 degrés, avec de l'eau, l'acide citrique (Markownikow et Purgold); ou l'acide aconitique dans les mêmes conditions, mais à 180 degrés (Pebal);

3° Lorsqu'on fait réagir à froid une solution alcoolique de cyanure de potassium sur l'éther β-chloro-β-crotonique, ce qui fournit un produit qui, saponifié par la potasse, donne un mélange d'acides itaconique et tricarballylique :

$$C^4H^4(C^8H^5ClO^4) + C^2AzK = KCl + C^4H^4[C^8H^5(C^2Az)O^4].$$
$$C^4H^4[C^8H^5(C^2Az)O^4] + 3H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^{10}H^6O^8 + AzH^3.$$

Pour préparer l'acide itaconique, on chauffe 80 grammes environ d'acide citrique dans une cornue, en ayant soin de chauffer le fond de la cornue et de préserver les parois de l'action de la flamme; on s'arrête lorsqu'on voit apparaître des vapeurs jaunes empyreumatiques. Le produit distillé, qui se solidifie par le refroidissement, est exprimé dans du papier buvard chauffé, puis imprégné d'alcool absolu; on le purifie par cristallisation dans six fois son poids d'eau bouillante (Crasso).

Fittig chauffe pendant sept à huit heures, à 150 degrés, l'anhydride citraconique avec deux ou trois fois son poids d'eau.

PROPRIÉTÉS.

L'acide itaconique se présente sous forme de cristaux qui appartiennent au type orthorhombique. Il est inaltérable à 120 degrés, fond à 161 degrés en un liquide incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline, feuilletée (Schabus). Il se volatilise déjà un peu au-dessous de son point de fusion, en donnant des vapeurs irritantes, qui se condensent en aiguilles incolores; il ne reste pas de matière charbonneuse, si on opère sur de petites quantités et avec précaution; à l'ébullition, il fournit de l'eau et de l'anhydride citraconique. Il est sans odeur à froid; sa saveur est très acide.

Il se dissout dans 17 parties d'eau à 10 degrés, dans 12 parties à 20 degrés, dans 4 parties seulement d'alcool à 88 degrés (Baup). Il est également soluble dans l'éther.

A l'électrolyse, il engendre au pôle positif de l'allylène :

$$C^{10}H^6O^8 = H^2 + C^{10}H^4O^8.$$
$$C^{10}H^4O^8 = 2C^2O^4 + C^6H^4.$$

C'est un acide incomplet, qui s'unit aux haloïdes, aux hydracides, à l'acide hypochloreux, etc.; avec ce dernier corps, il donne l'acide chloritamalique, par exemple :

$$C^{10}H^6O^8 + ClHO^2 = C^{10}H^7ClO^{10}.$$

Traité par l'amalgame de sodium, il se convertit en acide pyrotartrique :

$$C^{10}H^6O^8 + H^2 = C^{10}H^8O^8.$$

Chauffé à 140-150 degrés avec de l'acide cyanhydrique anhydre, il ne paraît

pas s'y combiner, mais il se transforme partiellement en ses isomères (Barbaglia).

La chaleur de neutralisation de l'acide itaconique par la soude a été déterminée par Gal et Werner :

$C^{10}H^{6}O^{8}$ (16 lit.)	+ 1re NaO (2 lit.)........	+ 12Cal,800	(vers 20 degrés).
—	+ 2e NaO^{2} —	+ 12Cal,895	
		S = + 25Cal,695	
$C^{10}H^{6}O^{8}$......	+ 2 NaO...............	+ 25Cal,725	

Dissolution directe :

$C^{10}H^{8}O^{8} + 700\ (H^{2}O^{2})$.................. + 5Cal,923

SELS.

L'acide itaconique se colore légèrement au contact du protochlorure de fer; à chaud, et en présence d'un excès de réactif, il se forme un précipité rouge brun, insoluble à froid. Avec l'itaconate d'ammonium neutre, il se fait un précipité brun, soluble dans un excès de réactif, avec une coloration d'un rouge brun foncé; à l'ébullition, le précipité apparaît de nouveau, pour disparaître pendant le refroidissement (Aarland).

Le *sel d'ammonium*, $C^{10}H^{5}(AzH^{4})O^{8} + H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles. A l'état anhydre, il est en tablettes, solubles dans 1,25 d'eau à la température de 12 degrés (Baup).

Le *sel de potassium*, $C^{10}H^{5}KO^{8} + H^{2}O^{2}$, se présente sous forme de tablettes (Crasso).

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^{5}CaO^{8} + H^{2}O^{2}$, est soluble dans 13 parties d'eau à 12 degrés.

Le *sel neutre*, $C^{10}H^{4}Ca^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est en aiguilles, solubles dans 45 parties d'eau à 18 degrés. Il n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid.

Le *sel de strontium*, $C^{10}H^{4}Sr^{2}O^{8}$, cristallise avec une molécule d'eau (C.). Il en est de même du *sel neutre de baryum* et du *sel acide*.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{4}Pb^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est pulvérulent. Otto a indiqué un *sel basique*, ayant pour formule :

$$C^{10}H^{4}Pb^{2}O^{8} + 2\,PbO.$$

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{4}Ag^{2}O^{8}$, est sous forme d'un précipité pulvérulent, à peine soluble dans l'eau chaude.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^{2}H^{2}(C^{10}H^{6}O^{8})$, en atomes :

$$C^{7}H^{10}O^{4} = C^{5}H^{4}O^{4}(CH^{3})^{2},$$

se prépare au moyen du sel précédent, de l'acide chlorhydrique et de l'esprit de bois. Il bout à 210-212°,5; sa densité, à 14°,7, est de 1,1399.

L'*éther diéthylique*, 2 $C^4H^4(C^{10}H^6O^8)$, se prépare, soit au moyen du sel d'argent et de l'éther iodhydrique, soit en faisant réagir sur l'acide libre un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique. Il bout à 228-229 degrés ; sa densité est de 1,051 à 15 degrés.

Le *chlorure*, $C^{10}H^4Cl^2O^4$, a été préparé par Petri en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'anhydride itaconique.

Liquide bouillant à 89 degrés, sous la pression de 17 millimètres.

Anhydride itaconique.

Équiv... $C^{10}H^4O^6$.
Atom... $C^5H^4O^3$.

Lorsqu'on chauffe légèrement, avec du chlorure acétique, l'acide itaconique bien sec et pulvérisé, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et le liquide laisse déposer dans le vide des cristaux prismatiques d'anhydride itaconique (Anschütz et Petri). Markownikow arrive au même résultat en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'itaconate d'argent, en présence d'éther anhydre; la réaction commence à froid et se termine par une légère élévation de température ; après filtration, pour séparer le chlorure d'argent, l'anhydride se dépose par concentration sous forme de lamelles transparentes. Il reste dans l'eau mère de l'anhydride acétique, et un corps à odeur irritante, dont l'odeur rappelle celle de l'oxyméthylène.

L'anhydride itaconique fond à 68 degrés; il distille vers 210 degrés, en se décomposant partiellement (M.); il passe sans décomposition sous une pression de 30 millimètres, à la température de 139-140 degrés, c'est-à-dire un peu plus haut que ne bout l'anhydride citraconique dans les mêmes conditions. Il est très soluble dans le chloroforme, qui l'abandonne en prismes transparents, orthorhombiques, se ternissant à l'air. Souillé d'un peu d'anhydride citraconique ou d'acide acétique, il reste longtemps en surfusion; si alors on ajoute de l'eau, il se précipite un liquide huileux, qui se mélange rapidement à l'eau. Distillé à la pression ordinaire, il se convertit en anhydride citraconique, bouillant à 210 degrés, fournissant avec l'eau de l'acide citraconique, fusible à 80 degrés. Chauffé simplement avec de l'eau, il se transforme en acide itaconique, fusible à 161-162 degrés (A. et P.).

ACIDE CHLORITACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^5ClO^8$.
Atom... $C^5H^5ClO^4$.

Obtenu par Swarts au moyen de l'acide aconique et de l'acide chlorhydrique :

$$C^{10}H^4O^8 + HCl = C^{10}H^5ClO^8.$$

Poudre cristalline, peu soluble dans l'eau, que celle-ci dédouble à chaud pour reproduire les générateurs.

ACIDE BROMITACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^5BrO^8$.
Atom... $C^5H^5BrO^4$.

Se prépare comme le précédent, au moyen de l'acide bromhydrique ; ou encore, en soumettant à la distillation sèche l'acide itadibromopyrotartrique, $C^{10}H^6Br^2O^8$ (Swarts). Son anhydride, $C^{10}H^3BrO^6$, prend naissance dans la distillation de l'anhydride itadibromopyrotartrique (Petri).

Il cristallise en mamelons, peu solubles dans l'eau froide, fondant vers 164 degrés, en se décomposant. L'eau bouillante et les alcalis le dédoublent en acide bromhydrique et en acide aconique :

$$C^{10}H^5BrO^8 = HBr + C^{10}H^4O^8.$$

Le zinc ou l'étain, en présence de l'eau, le transforment en acide itaconique.

II

ACIDE CITRACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^6O^8$.
Atom... $C^5H^6O^4 = CH^2.CH(CO^2H).C.CO^2H$ (?).

Syn. — *Acide pyrocitrique.*

FORMATION. — PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

L'acide citraconique a été découvert en 1822 par Lassaigne dans le produit de la distillation de l'acide citrique. Il prend encore naissance, dans les mêmes conditions, avec les acides itaconique (Crasso), lactique (Engelhardt), citramalique (Carius), oxypyrotartrique (Demarçay) ; cette dernière réaction équivaut à la synthèse de l'acide citraconique, car le nitrile correspondant s'obtient en traitant par l'acide cyanhydrique l'éther acétylacétique.

Pour le préparer, on distille au bain-marie, par portions de 100 grammes, de l'acide citrique desséché à 100 degrés, ce qui fournit surtout de l'anhydride, qu'on purifie d'abord avant de le combiner à l'eau.

Obtenu par l'hydratation spontanée de son anhydride, l'acide citraconique se présente sous forme d'une masse cristalline, déliquescente, formée de prismes à quatre faces, tronqués sur les arêtes et terminés par une face unique. Il bout à 80 degrés ; sa densité est de 1,617 (Schröder). Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; suivant Baup, il n'exige que 0,42 d'eau pour se dissoudre à 15 degrés. Chauffé à 120 degrés avec de l'eau, il se transforme en acide itaconique. A la distillation, il se déshydrate et passe vers 212-214 degrés.

Il est inodore, doué d'une saveur amère et acide ; il rougit d'ailleurs le tournesol et donne avec les bases des sels cristallisables.

Neutralisé par un alcali et en solution concentrée, il fournit à l'électrolyse de l'allylène, absorbable par la solution ammoniacale d'oxyde d'argent (Aarland.)

Comme ses isomères, c'est un acide bibasique, incomplet, susceptible de s'unir avec les hydracides, les haloïdes, l'acide hypochloreux, etc.

Toutefois, bouilli avec les hydracides, il se convertit en acide mésaconique.

Le brome, en présence d'un peu d'eau, s'y combine, avec formation d'acide citradibromotartrique ; un courant de chlore, dans une solution aqueuse de citraconate de sodium, donne d'abord de l'acide chlorocitramalique, $C^{10}H^7ClO^{10}$, et de l'acide chlorométhacrylique, $C^8H^5ClO^4$; puis, en présence d'un excès de réactif, l'acide trichlorisobutyrique, $C\ H^5Cl^3O^4$, accompagné d'acétone trichloré, $C^6H^3Cl^3O^2$ (Gottlieb).

Avec l'acide azotique étendu, il se forme à l'ébullition plusieurs produits, notamment de l'acide mésaconique et de l'acide oxalique. L'acide concentré réagit vivement, même à une douce chaleur : il se dégage des produits gazeux et il se sépare un produit huileux, azoté, formé de *dyslite* et d'*eulyte* (Baup).

L'acide citraconique libre n'est ni coloré, ni précipité à froid par le perchlorure de fer ; à chaud, avec un excès de réactif, il se fait une coloration rouge brun, qui disparaît pendant le refroidissement pour reparaître à l'ébullition. Le citraconate neutre d'ammonium ou de sodium est coloré en rouge ; à l'ébullition, il se forme un précipité, qui se redissout à froid ; avec un grand excès de réactif, il n'y a pas de précipité à chaud, et on n'observe que la coloration rouge (Aarland).

SELS.

Les sels ont été étudiés par Crasso, Fittig, Kämmerer, Engelhardt, Otto et Gottlieb.

Voici leur chaleur de neutralisation, d'après Gal et Werner :

$C^{10}H^6O^8$ (16 lit.) + 1re NaO (2 lit.)........	+ 13^Cal^,765	(vers 20 degrés).
+ 2^e^ NaO..............	+ 13^Cal^,258	
	S = + 27^Cal^,023	
$C^{10}H^6O^8$....... + 2NaO................	+ 27^Cal^,082	

Chaleur de dissolution :

$C^{10}H^6O^8$ (130 gr.) + 700 (H^2O^2)........ .. — 2^Cal^,793 (vers 19 degrés).

Le *citraconate acide d'ammonium*, $C^{10}H^5(AzH^4)O^8$, s'obtient en lamelles brillantes lorsqu'on soumet à l'évaporation une solution d'acide citraconique neutralisée par l'ammoniaque.

Le *citraconate neutre de potassium* s'obtient en neutralisant l'acide par le carbonate de potassium. Masse pulvérulente, très soluble.

Le *sel acide* se prépare en neutralisant l'acide libre par le carbonate de

potassium et en ajoutant au soluté une quantité d'acide égale à la première. Il est en paillettes très solubles. Selon Baup, il existe encore *un sel suracide*.

Le *citraconate neutre de baryum*, $C^{10}H^4Ba^2O^8 + 5\,Aq$, se forme au moyen du sel précédent et de l'acétate de baryum. En opérant sur des solutions de moyenne concentration, il se fait un précipité amorphe, qui se transforme à l'ébullition en petits cristaux microscopiques, à peine solubles dans l'eau froide ; on les obtient également en précipitant à chaud l'acide par l'acétate de baryum (K.). Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel acide*, $C^{10}H^5BaO^8$, est sous forme de fines aiguilles, soyeuses.

Le *citraconate neutre de calcium*, $C^{10}H^4Ca^2O^8 + H^2O^2$, obtenu au bain-marie d'une évaporation d'eau de chaux dans l'acide citraconique, est une masse amorphe ; à l'évaporation spontanée, il se dépose des cristaux microscopiques, groupés en escaliers ou en aiguilles nouées, efflorescentes (K.).

Le *sel acide*, $C^{10}H^5CaO^8 + 3\,Aq$, est en lamelles inaltérables, appartenant au système monoclinique (Bodewig). Chauffé graduellement, il noircit et se décompose complètement vers 140 degrés, en dégageant des vapeurs acides.

Le *sel acide de strontium* possède la même composition.

Le *citraconate neutre de plomb*, $C^{10}H^4Pb^2O^8$, se prépare en ajoutant un peu d'ammoniaque à une solution d'acide citraconique, puis de l'acétate de plomb. Il se fait un précipité blanc, qui devient cristallin à l'ébullition, sans eau de cristallisation ; mais la liqueur laisse déposer, par le refroidissement, un sel qui retient une molécule d'eau. En précipitant le sel ammoniacal neutre par l'acétate plombique, il se fait un précipité gommeux, qui retient deux molécules d'eau, et qui passe à l'ébullition à l'état de sel anhydre et cristallin.

Le *sous-sel*, $C^{10}H^4Pb^2O^8 + 2\,PbO$, obtenu avec un citraconate neutre et le sous-acétate de plomb, est un corps pulvérulent, à peine soluble dans l'eau (Otto).

Le *citraconate neutre d'argent*, $C^{10}H^4Ag^2O^8$, est sous forme d'aiguilles brillantes, qui se déposent lorsqu'on fait dissoudre dans l'eau bouillante le précipité volumineux obtenu en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution légèrement ammoniacale d'acide citraconique. Par une évaporation ménagée, l'eau mère fournit des prismes hexagones, d'aspect adamantin, retenant une molécule d'eau. La solution ammoniacale de ce sel donne par évaporation dans le vide une masse épaisse, très soluble dans l'eau.

Le *sel acide*, $C^{10}H^5AgO^8$, cristallise en gros cristaux, plus solubles que ceux du sel neutre ; on le prépare en évaporant une solution de ce dernier, additionnée d'acide citraconique (Gottlieb).

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{10}H^6O^8)$, en atomes :

$$C^7H^{10}O^4 = C^5H^4O^4(CH^3)^2,$$

a été préparé par Perkin en faisant réagir l'éther méthyliodhydrique sur le sel d'argent.

Huile aromatique, bouillant à 212 degrés, ayant pour densité 1,1168 à 15 degrés, soluble dans 35 parties d'eau à 15 degrés.

L'éther diéthylique, $2C^4H^4(C^{10}H^6O^8)$, se forme lorsqu'on fait réagir l'acide libre sur un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique (Petri).

Liquide bouillant à 231°,75, ayant pour densité 1,05 à 15 degrés (Perkin).

Le *chlorure citraconique*, $C^{10}H^4Cl^2O^4$, obtenu avec l'acide et le perchlorure de phosphore, est un liquide bouillant à 95 degrés sous la pression de 17mm,5, ayant pour densité 1,408 à 16°,4. L'eau le dédouble en acide chlorhydrique et en acide citraconique.

D'après Petri, en attaquant l'anhydride citraconique par le perchlorure de phosphore, on obtient le chlorure mésaconique.

Anhydride citraconique.

Équiv... $C^{10}H^4O^6$.
Atom... $C^5H^4O^3$.

Il prend naissance dans la distillation des acides citrique et citraconique.

Il fond à 7 degrés (Anschütz), bout à 213-214 degrés (corr.), à 122 degrés sous la pression de 43 millimètres; sa densité est de 1,241 à 14 degrés. Par une ébullition prolongée avec l'eau, suivant Fittig, ainsi que par distillation, il donne l'anhydride xéronique, $C^{16}H^{10}O^6$:

$$2C^{10}H^4O^6 + H^2O^2 = 2C^2O^4 + C^{16}H^{10}O^6.$$

ACIDE CHLOROCITRACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^5ClO^8$.
Atom... $C^5H^5ClO^4$.

A la distillation, l'acide chlorocitramalique, $C^{10}H^7ClO^{10}$, perd de l'eau et se convertit en anhydride chlorocitraconique (Gottlieb); l'acide citradichloropyrotartrique se comporte d'une manière analogue (Swarts).

L'acide libre n'est pas connu : lorsqu'on veut le mettre en liberté, au moyen du sel de baryum, par exemple, on n'obtient que l'anhydride. Avec le zinc et l'acide chlorhydrique, il y a formation d'acide pyrotartrique.

Le *sel de sodium*, qui est anhydre, est très soluble; il cristallise en fines aiguilles enchevêtrées. Il en est de même du sel ammoniacal.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^3ClBa^2O^8 + 4H^2O^2$, est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'alcool, perdant son eau de cristallisation à 100 degrés. Il se dissout facilement dans l'acide libre, en donnant un sel acide sous forme de longues aiguilles.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^3ClCa^2O^8$, est en cristaux microscopiques, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^3ClPb^2O^8$, est un sel amorphe, pulvérulent.

Le *sel neutre d'argent*, $C^{10}H^3ClAg^2O^8$, également anhydre, se dépose en petits cristaux dendritiques de sa solution aqueuse bouillante.

Dissous dans l'acide libre, il engendre un *sel acide*, $C^{10}H^{4}ClAgO^{8}$, qui se présente sous forme de cristaux prismatiques, incolores, brillants, peu altérables à la lumière, plus solubles que ceux du sel neutre.

L'*anhydride*, $C^{10}H^{3}ClO^{6}$, est en lamelles fusibles à 98-100 degrés, sublimables à basse température, bouillant vers 212 degrés, en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau, à peine dans l'alcool.

ACIDE BROMOCITRACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{5}BrO^{8}$
Atom... $C^{5}H^{5}BrO^{4}$.

L'anhydride correspondant prend naissance lorsqu'on chauffe à 100 degrés avec du brome l'anhydride citraconique (Kékulé), ou dans la distillation de l'acide citradibromopyrotartrique (K.); ou encore, quand on chauffe à 120 degrés l'acide pyrotartrique avec du brome et de l'eau (Lagermark).

Lorsqu'on traite à froid une solution étendue d'acide citrodibromopyrotartrique par l'oxyde d'argent humide et récemment préparé, il se dépose du bromure d'argent et la moitié du brome est éliminée (Bourgoin) :

$$C^{10}H^{6}Br^{2}O^{8} = HBr + C^{10}H^{5}BrO^{8}.$$

Il faut opérer à froid et se servir d'une dissolution étendue; car, si cette dernière est concentrée, la température s'élève, il se dégage une quantité notable d'acide carbonique et il y a formation d'acide bromocrotonique :

$$C^{10}H^{6}Br^{2}O^{8} + AgHO^{2} = AgBr + C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{8}H^{5}BrO^{4}.$$

L'acide bromocitraconique est un corps très soluble dans l'eau; sa solution aqueuse, concentrée à froid, donne un liquide sirupeux, incolore, incristallisable, soluble dans l'alcool et l'éther. Ses sels alcalins et alcalino-terreux, solubles dans l'eau, sont peu stables, comme l'acide libre; ils ont une grande tendance à fournir un bromure. Sature-t-on, par exemple, une solution acide étendue par le carbonate de baryum, la solution neutre devient acide à l'évaporation et il se dépose un sel neutre mélangé d'un peu d'un sel acide, tandis que l'eau mère renferme du bromure de baryum. Avec la potasse, il se fait un sel cristallin, grenu, très soluble dans l'eau. En solution étendue, le bromocitraconate de potassium fournit avec le nitrate d'argent un précipité blanc, qui jaunit rapidement, avec production de bromure d'argent (Bourgoin).

Le *sel d'ammonium* a pour formule $C^{10}H^{3}Br(AzH^{4})^{2}O^{8}$.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{10}H^{3}BrK^{2}O^{8}$, est une masse cristalline, déliquescente.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^{3}Ca^{2}BrO^{8} + 2\,H^{2}O^{2}$, donne avec l'eau un soluté préci-

pitable par l'alcool ; il se dépose d'une solution chaude concentrée avec trois équivalents d'eau (Fittig et Krusemark).

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^{3}Ba^{2}BrO^{8} + H^{2}O^{2}$, se dépose par concentration en fines aiguilles ou en lamelles.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{3}Ag^{2}BrO^{8}$, est un précipité qui devient cristallin, bien qu'il soit insoluble dans l'eau. Chauffé avec de l'eau à 130 degrés, il fournit de l'acide carbonique et de l'allylène (B.).

Anhydride bromocitraconique.

Équiv... $C^{10}H^{3}BrO^{6}$.
Atom... $C^{5}H^{3}BrO^{3}$.

Syn. — *Anhydride bromocitrapyrotartrique.*

L'acide bromocitraconique est peu stable ; déjà, sous la cloche sulfurique, il perd de l'eau et se transforme en anhydride (Kékulé).

Pour préparer cet anhydride, on chauffe en vase clos le mélange suivant :

Acide pyrotartrique............	10 grammes.
Brome pur....................	8 centimètres cubes.
Eau..........................	10 grammes.

On chauffe le tube pendant neuf heures, à une température de 133-134 degrés. Par le refroidissement, le liquide aqueux, incolore, se remplit brusquement de lamelles cristallines, brillantes, nacrées, fort légères ; par un refroidissement très lent, on voit se former des aiguilles accolées, d'un bel effet. Si on chauffe trop, il y a formation de bromhydrate d'éthylène tribromé (Bourgoin).

L'anhydride bromocitraconique cristallise dans le sulfure de carbone en belles lamelles fusibles à 99-100 degrés (Kékulé), à 104-105 degrés (Bourgoin). Il présente le phénomène de surfusion à un haut degré, car on peut l'amener vers 40 degrés sans qu'il cesse d'être liquide ; au-dessous de cette température, il cristallise brusquement en reprenant son point de fusion ; sa densité à 23 degrés est égale à 1,935 (B.). Il bout vers 220 degrés (L.). Il se dissout lentement dans l'eau, en s'y combinant ; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone.

Chauffé dans un tube avec un peu d'eau, une partie se dissout, une autre fond en un liquide incolore, et le tout entre en dissolution par l'agitation ; la solution, quoique très concentrée, ne cristallise pas par l'addition d'un cristal d'anhydride, mais elle se prend parfois en masse du jour au lendemain. Lorsqu'on sature cette solution par l'ammoniaque et qu'on ajoute du nitrate d'argent, il se fait un précipité blanc qui se redissout d'abord, puis apparaît de nouveau sous l'influence d'un excès de réactif. Ce sel est alors en fins prismes microscopiques, fort peu solubles dans l'eau, facilement dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque (Bourgoin).

Lorsqu'on sature à demi par la potasse caustique une solution étendue d'acide bromocitraconique, il se sépare par concentration à froid du bromure de potassium pur ; l'eau mère peut être amenée en consistance sirupeuse sans cristalliser ; elle renferme alors un nouvel acide organique ayant pour composition $C^{10}H^4O^8$ (Bourgoin).

III

ACIDE MÉSACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^6O^8$.
Atom... $C^5H^6O^4 = CH^3.C(CO^2H) : CH.CO^2H$?).

SYN. — *Acide citratartrique.*

Il se forme lorsqu'on fait bouillir, pendant une demi-heure environ, une solution étendue d'acide citraconique avec le sixième de son volume d'acide nitrique. Par le refroidissement il se dépose des croûtes cristallines, d'aspect porcelanique ; l'eau-mère, par concentration, en laisse déposer une nouvelle quantité ; on purifie le tout par de nouvelles cristallisations, en présence du noir animal lavé (Gottlieb). La même transformation s'opère encore en chauffant l'anhydride ou l'acide citraconique avec de l'eau à 120 degrés, ou sur de l'acide iodhydrique concentré à 100 degrés ; on peut également opérer avec de l'acide chlorhydrique fumant (Kékulé, Fittig) ; si le mélange est additionné d'alcool, il y a formation d'éther mésaconique (Swarts). Enfin, on observe sa formation lorsqu'on chauffe à 150 degrés avec du cuivre et de l'iodure de potassium l'acide citra ou mésa-dibromopyrotartrique (S.).

Pour le préparer, Fittig chauffe un mélange de 2 parties d'anhydride citraconique, 2 parties d'eau et 3 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,074, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs rutilantes. Le produit qui se dépose est purifié par cristallisation dans l'eau.

Barbaglia a réussi à transformer l'acide itaconique en acides citra et mésaconique par le procédé suivant : on chauffe pendant quinze heures, à 150 degrés, parties égales d'acide itaconique et d'acide cyanhydrique anhydre ; on expose à l'air le liquide brun des tubes pour chasser l'excès d'acide cyanhydrique, puis on distille ; ce qui passe de 200 à 220 degrés se convertit en une masse cristalline d'acide citraconique. Par une ébullition prolongée avec la potasse, la masse sirupeuse primitive se transforme en mésaconate de potassium.

PROPRIÉTÉS.

L'acide mésaconique cristallise dans l'eau en fines aiguilles, dans l'alcool en prismes peu brillants, fusibles à 202 degrés (Swarts). Il se dissout dans 38 parties d'eau à 14 degrés et dans 29 parties à 22 degrés (Baup). Selon Pébal, 100 parties d'eau à 18 degrés en prennent 2,7 parties et 117,9 parties à

l'ébullition. 100 parties d'alcool à 90 degrés en dissolvent 30,6 parties à 17 degrés et 95,7 parties à l'ébullition (P.) ; 1 partie d'acide exige pour se dissoudre 2,6 parties d'alcool à 88 degrés, à la température de 22 degrés (B.).

Il fond en un liquide limpide, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline ; avant son point de fusion, il commence à se sublimer sans altération.

L'anhydride mésaconique n'est pas connu : lorsqu'on fait réagir le chlorure acétique sur l'acide libre, on n'obtient que de l'anhydride citraconique (Petri).

Comme ses isomères, l'amalgame de sodium le convertit en acide pyrotartrique ordinaire ; même transformation par la poudre de zinc, en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique (Böttinger).

Il ne se combine pas à froid avec les hydracides ; mais, à une température de 100-140 degrés, il donne des produits d'addition qui sont des dérivés pyrotartriques. Avec le brome, à chaud, on obtient l'acide mésadibromopyrotartrique ; dans une solution aqueuse, un courant de chlore engendre de l'acide chlorocitramalique, $C^{10}H^{7}ClO^{10}$. Le même acide prend naissance, en même temps que l'acétone trichloré, lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution aqueuse de mésaconate de sodium (Morawski).

L'acide mésaconique est peu coloré par le perchlorure de fer ; à l'ébullition, il se fait un précipité gélatineux, jaune brun, redissoluble à froid, insoluble dans un excès de réactif ; le sel neutre d'ammonium donne immédiatement avec le perchlorure un précipité brun, floconneux, insoluble dans un excès de réactif, ne se dissolvant ni à chaud ni à froid (Aarland).

MÉSACONATES.

Pour la chaleur de neutralisation par la soude, Gal et Werner ont donné les valeurs suivantes :

$C^{10}H^{6}O^{8}$ (32 lit.) + 1re NaO (4 lit.).........	+ 13Cal,655 (vers 19 degrés).
+ 2e NaO..............	+ 13Cal,612
	S = + 27Cal,267
$C^{10}H^{6}O^{8}$....... + 2NaO................	+ 27Cal,334

Chaleur de dissolution :

$C^{10}H^{6}O^{8}$ + 500 ($H^{2}O^{2}$)..................	— 5Cal,493 (vers 19 degrés).

Le *mésaconate neutre d'ammonium*, $C^{10}H^{4}(AzH^{4})^{2}O^{8}$, qui est incristallisable, perd de l'ammoniaque à l'ébullition.

Le *sel acide*, $C^{10}H^{5}(AzH^{4})O^{8}$, cristallise en très petits prismes, terminés par un sommet trièdre ; il se dissout dans 8 parties d'eau à 15 degrés (Baup).

Le *mésaconate neutre de potassium* est un sel déliquescent, qui cristallise en fines aiguilles, tandis que le *sel acide* est en petites feuilles micacées, un

peu solubles dans l'alcool. Soumis à l'électrolyse, il fournit au pôle positif un allylène absorbable par la solution argentique (Aarland).

Le *sel neutre de sodium*, qui est fort soluble dans l'eau, cristallise en petits prismes tronqués. Le *sel acide* est en prismes rhomboïdaux, inaltérables à l'air.

Le *mésaconate neutre de baryum*, $C^{10}H^4Ba^2O^8 + 4H^2O^2$, s'obtient en saturant par le carbonate de baryum une solution bouillante d'acide mésaconique. Il cristallise en prismes qui appartiennent au système monoclinique et qui sont inaltérables à l'air. Il est plus soluble dans l'eau que les sels correspondants des acides ita et citraconiques. A 100 degrés, il perd la plus grande partie de son eau de cristallisation; à une température plus élevée, il se décompose en se boursouflant considérablement.

Le *sel acide*, $C^{10}H^5BaO^8 + H^2O^2$, est sous forme de mamelons ou de tables hexagonales, à éclat nacré.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^4Ca^2O^8 + H^2O^2$, se présente sous forme de petites aiguilles agglomérées, solubles dans 16,5 parties d'eau à 20 degrés, insolubles dans l'alcool, ne perdant leur eau de cristallisation qu'à une température élevée.

Le *mésaconate neutre de plomb*, $C^{10}H^4Pb^2O^8 + 3$ Aq, se prépare par double décomposition, au moyen du sel d'ammonium et de l'acétate de plomb, ou du sel de baryum avec le nitrate de plomb. Il est cristallin, peu soluble dans l'eau, très soluble dans la solution de nitrate de plomb. Il devient anhydre à 130 degrés.

Le *sel acide*, $C^{10}H^5PbO^8$ (à 100 degrés), s'obtient en faisant dissoudre le sel précédent dans une solution bouillante d'acide mésaconique. Il est en petites aiguilles incolores.

Otto a signalé l'existence d'un sel basique, qu'on peut considérer comme une combinaison de mésaconate neutre et de sous-acétate de plomb, ayant pour formule :

$$2C^{10}H^4Pb^2O^8 + C^4H^4O^4.4PbO.$$

Le *mésaconate neutre de cuivre*, $C^{10}H^4Cu^2O^8 + 2H^2O^2$, est en petits cristaux grenus, d'un bleu d'azur.

Le *sel d'argent neutre*, $C^{10}H^4Ag^2O^8$, formé par double décomposition, est cristallin, fort peu soluble dans l'eau froide. A la calcination, il se décompose brusquement, se boursoufle et laisse finalement un résidu d'argent volumineux. L'eau mère, séparée du précipité, laisse déposer un sel qui retient une molécule d'eau de cristallisation.

Le *sel acide* se prépare en dissolvant le sel précédent dans une solution bouillante d'acide mésaconique. Il se dépose en aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante.

Le *mésaconate de méthyle*, $2C^2H^2(C^{10}H^6O^8)$, en atomes :

$$C^7H^{10}O^4 = C^5H^4O^4(CH^3)^2,$$

bout à 205 degrés ; sa densité est égale à 1,1254 à 15 degrés ; il exige cent douze fois son poids d'eau pour se dissoudre (Perkin).

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{10}H^6O^8)$, est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, ayant pour densité 1,051 à 15 degrés (Petri).

Le *chlorure mésaconique*, $C^{10}H^4Cl^2O^4$, se prépare en faisant réagir sur l'acide libre le perchlorure de phosphore. Liquide incolore, bouillant à 80 degrés, sous la pression de 17 millimètres.

L'*anilide mésaconique*, $C^{10}H^2O^4(C^{12}H^7Az)^2$, en atomes :

$$C^5H^4O^2(AzH.C^6H^5)^2,$$

se forme lorsqu'on fait tomber goutte à goutte une solution éthérée de chlorure mésaconique dans une solution éthérée d'aniline ; il se fait en même temps du chlorhydrate d'aniline, qu'on sépare au moyen de l'eau.

Il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 187 degrés, très solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau (Strecker).

L'*amide mésaconique*, $C^{10}H^4(AzH^2)^2O^4$, qu'on prépare en faisant réagir l'ammoniaque aqueuse saturée sur l'un des éthers précédents, cristallise dans l'eau en lamelles transparentes, fusibles à 172°,2, dégageant de l'ammoniaque vers 200 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES ITACONIQUE, CITRACONIQUE ET MÉSACONIQUE.

AARLAND. — Électrolyse des acides itaconique et citraconique. *Soc. chim.*, XIX, 258 ; XXI, 26.
AARLAND et CARSTANGEN. — Électrolyse de l'acide itaconique. *Soc. chim.*, XVII, 221.
ANSCHÜTZ et PETRI. — Anhydride itaconique. *Soc. chim.*, XXXV, 684.
BARBAGLIA. — Action de CyH sur les acides pyrocitriques. *Soc. chim.*, XXII, 294.
BAUP. — Action de l'acide azotique sur l'acide citraconique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIII, 192.
BASSETT. — Action de l'acide nitrique concentré sur l'acide citraconique : eulyte et dyslite. *Soc. chim.*, XVII, 415.
BOTTINGER. — Sur les acides pyrocitriques. *Soc. chim.*, XXVIII, 471.
BOURGOIN. — Action du brome sur l'acide pyrotartrique. *Soc. chim.*, XXVIII, 98.
— Acide bromocitraconique. *Soc. chim.*, XXXI, 252 ; XXXII, 388.
BRÜHL. — Relations entre les propriétés physiques des composés organiques et leur constitution chimique. *Soc. chim.*, XXXV, 604.
CAHOURS. — Action du brome sur l'acide citraconique. *Répert. de chimie pure*, IV, 145 (1862).
CARIUS. — Acide chlorocitramalique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 116.
CLAUS et LISCHKE. — Acide itaconique, dérivé de l'éther chlorisocrotonique. *Soc. chim.*, XXXVII, 56.
CRASSO. — Préparation de l'acide itaconique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIV, 61.
DEMARÇAY. — Distillation de l'acide oxypyrotartrique. *Soc. chim.*, XXVII, 120.
FITTIG et LANDOLT. — Sur les acides ita, citra et mésaconiques. *Soc. chim.*, XXVIII, 84.
GOTTLIEB. — Découverte de l'acide mésaconique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, I, 265.
— Anhydride chlorocitraconique. *Soc. chim.*, XXI, 453.
HENRY. — Constitution des acides du groupe citrique, en particulier des acides pyrocitriques. *Soc. chim.*, XXIII, 367.
KÄMMERER. — Citraconates de calcium. *Soc. chim.*, XII, 143 ; XXI, 355.
KÉKULÉ. — Acides itaconique et pyrotartrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXV, 117.
— Considérations sur quelques cas d'isomérie. *Bull. Soc. chim.*, V, 37 (1863).
— Acides citraconique, mésaconique et anhydride itaconique. *Bull. Soc. chim.*, 34.

Lassaigne. — Observations sur un nouvel acide produit dans la distillation de l'acide citrique. *Ann. chim. et phys.*, XXI, 100 (1812).
Markownikow. — Préparation et propriétés de l'acide itaconique. *Soc. chim.*, XXXV, 557; XXXVI, 168.
Markownikow et Purgold. — Action de l'eau sur l'acide citrique : acide itaconique. *Soc. chim.*, VIII, 275.
— Préparation et propriétés de l'acide itaconique anhydre. *Soc. chim.*, XXXV, 557; XXXVI, 168.
Morawski. — Action du chlore sur l'acide itaconique. *Soc. chim.*, XXI, 26.
— Action du chlore sur le citraconate de sodium. *Soc. chim.*, XXVI, 548. Sur le mésaconate de sodium, *ibid.*, 550.
Otto. — Sels plombiques. *Soc. chim.*, I, 196.
Perkin. — Sur l'acide mésaconique. *Deuts. chem. Gesell.*, 2540 (1881).
Petri. — Éther mésaconique. *Deuts. chem. Gesell.*, 1634 (1881).
Prehn. — Acide crotonique, dérivé de l'acide citraconique. *Soc. chim.*, XXIV, 199.
Strecker. — Anilide mésaconique. *Soc. chim.*, XV, 1639.
Swarts. — Dérivés pyrotartriques : acides itapyrotartriques chlorés, bromés et iodés. *Soc. chim.*, IV, 374.
— Dérivés d'addition de l'acide itaconique et de ses isomères, *Soc. chim.*, IX, 317; *Jahresb. der Chem.*, 584 (1873).
Wieland. — Acide pyrosulfotartrique, dérivé de l'acide itaconique. *Soc. chim.*, XV, 89.
Wilde. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, I, 142.
Wilm. — Combinaison de l'acide itaconique avec l'acide hypochloreux. *Soc. chim.*, VIII, 357.

IV

ACIDE α-TRIMÉTHYLENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^6O^8 + H^2O^2 = C^6H^2(C^4H^4)O^8 + H^2O^2$.

Atom... $C^5H^6O^4 = CH^2 : CH.CH(CO^2H)^2 + H^2O = \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \!\!> C(CO^2H)^2 + H^2O$.

Syn. — *Acide vinaconique, Acide éthylenmalonique.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

L'éther correspondant a été obtenu par Perkin en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le dérivé sodé de l'éther diéthylmalonique. On ajoute à 9 grammes de sodium, dans 100 grammes d'alcool absolu, un mélange refroidi formé de 30 grammes d'éther malonique et de 36 grammes de bromure d'éthylène; on chauffe à 100 degrés, on chasse l'alcool, on reprend le résidu par l'eau et on agite avec de l'éther. La solution éthérée est déshydratée par le carbonate de potassium, puis distillée pour recueillir ce qui passe à 203-210 degrés; après un traitement par l'alcoolate de sodium et le chlorure de benzyle pour enlever les produits accessoires, on saponifie le produit purifié par la potasse alcoolique, on décompose le sel potassique par l'acide sulfurique et on enlève l'acide organique au moyen de l'éther. Fittig et Röder obtiennent un meilleur rendement par l'emploi d'un seul équivalent de sodium; ce dernier étant dissous dans quinze à vingt fois son poids d'alcool absolu, on ajoute une molécule d'acide malonique et une molécule de bromure d'éthylène; après une ébullition de vingt-cinq à trente heures au réfrigérant ascendant, on chasse l'alcool,

on traite le résidu par l'eau et on agite avec de l'éther. On distille et on saponifie par la baryte bouillante ce qui passe à 200-215 degrés, on acidule avec acide chlorhydrique et on épuise par l'éther. Finalement, on purifie le produit par cristallisation dans le chloroforme.

L'acide triméthylendicarbonique cristallise dans le chloroforme en prismes ou en aiguilles, fusibles à 139 degrés (F. et R.), à 140-141 degrés (P.); il cristallise dans l'eau en prismes qui retiennent une molécule d'eau; il est également soluble dans l'éther.

Soumis à la distillation, il perd une molécule d'acide carbonique pour fournir l'acide $C^8H^6O^4$, et un anhydride de l'acide γ-oxybutyrique. L'amalgame de sodium est sans action sur lui, ce qui semble indiquer, comme le veut Perkin, qu'il ne s'agit pas d'un acide vinylmalonique incomplet, mais d'un acide saturé. D'ailleurs, les constantes physiques de cet acide, déterminées expérimentalement, concordent exactement avec celles qui correspondent à un acide saturé. Il n'est pas attaqué à froid par le brome, dans l'obscurité; à la lumière solaire, il y a formation d'un dérivé dibromé, $C^{10}H^4Br^2O^8$, produit de substitution qui répond au bromure de triméthylène. L'acide bromhydrique le transforme en acide γ-brométhylmalonique, $C^{10}H^7BrO^8$.

Il résiste à l'action de l'acide nitrique, même après un contact de plusieurs jours, ce qui n'a pas lieu avec les acides maloniques substitués, qui perdent aisément dans ce cas de l'acide carbonique (Franchimont). Avec l'acide sulfurique étendu, à chaud, on observe la formation d'acide oxyéthylmalonique, $C^{10}H^8O^{10}$.

Le *sel de baryum*, $C^{10}H^4Ba^2O^8$, est un précipité cristallin, qu'on obtient en ajoutant à l'ébullition du chlorure de baryum dans une solution aqueuse de l'acide libre. Ce sel est à peine soluble dans l'eau froide.

Le *sel acide*, $C^{10}H^5BaO^8 + 2H^2O^2$, cristallise en prismes assez solubles dans l'eau (F. et R.).

Le *sel neutre d'argent*, $C^{10}H^4Ag^2O^8$, est une poudre cristalline, fort peu soluble.

Le *sel acide*, $C^{10}H^5AgO^8$, s'obtient en décomposant le sel acide de baryte par le nitrate d'argent. Il est facilement soluble dans l'eau chaude.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{10}H^6O^8)$, en atomes :

$$C^9H^{14}O^4 = C^5H^4O^4(C^2H^5)^2,$$

est un liquide bouillant à 206-208 degrés, sous la pression de $0^m,72$ (P.).

BIBLIOGRAPHIE

Fittig et Röder. — Sur un nouvel acide isomérique avec l'acide itaconique. *Soc. chim.*, XL, 41.
— Acide vinylmalonique. *Soc. chim.*, XLIII, 404.
Perkin. — Éther triméthylène-dicarbonique. *Deuts. chem. Gesell.*, XVII. 53.
— Sur l'existence de l'anneau triméthylique. *Soc. chim.*, XLIII, 339.
— Acide triméthylène-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 664.

V

ACIDE β-TRIMÉTHYLENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^6O^8$.

Atom... $C^5H^6O^4 = CH^2\langle \begin{matrix} CH.CO^2H \\ | \\ CH.CO^2H. \end{matrix}$

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Lorsqu'on chauffe l'acide triméthylène-tricarbonique, $C^{12}H^6O^{12}$, au bain d'huile et à une température de 140 degrés, il perd de l'eau et de l'acide carbonique :

$$C^{12}H^6O^{12} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{10}H^4O^6.$$

On obtient un liquide brunâtre qui passe en grande partie de 260 à 280 degrés et qui se perd par le refroidissement en masse cristalline. Cette masse est un mélange d'anhydride et d'acide triméthylène-dicarbonique, ce dernier étant seul facilement soluble dans l'éther. Chauffé à 140 degrés avec de l'eau, en tubes scellés, l'anhydride donne l'acide correspondant.

L'acide β-triméthylencarbonique cristallise dans l'eau en beaux prismes transparents, fusibles à 137 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Conrad et Guthzeit ont préparé les sels d'ammonium, de calcium, de plomb et d'argent.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^4Ca^2O^8$, est une poudre cristalline.

L'*anhydride*, $C^{10}H^4O^6$, cristallise en aiguilles fusibles à 57 degrés, peu solubles dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

Conrad et Guthzeit. — Action de l'acide α-β-dibromopropionique sur le malonate d'éthyle. *Deuts. chem. Gesell.*, XVII. 1185 ; *Soc. chim.*, XLIV, 151.

VI

ACIDE ÉTHYLIDENMALONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^6O^8 = C^6H^2(C^4H^4)O^8$.

Atom... $C^5H^6O^4 = CH^3.CH : C(CO^2H)^2$.

ÉTHER ÉTHYLIDÈNE-MALONIQUE.

Lorsqu'on chauffe à 170 degrés le malonate diéthylique avec un excès de paraldéhyde et d'anhydride acétique, on obtient comme produit principal,

suivant Crismer, un corps qui passe à 215-224 degrés, constituant l'éther de l'acide éthylidène-malonique :

$$2 C^4H^4(C^6H^4O^8) + C^4H^4O^2 = H^2O^2 + 2 C^4H^4(C^{10}H^6O^8).$$

Komnenos fait réagir deux molécules d'aldéhyde et une molécule et demie d'anhydride acétique sur une molécule d'éther malonique ; on chauffe à 100 degrés, en tubes scellés, puis on rectifie à la trompe. L'éther distille à 115-118 degrés, sous une pression de 17 millimètres ; sa densité à 15 degrés est de 1,0435 ; il possède une odeur camphrée. Il reste, comme résidu, une huile épaisse, qui passe à 209-212 degrés, sous une pression de 20 millimètres, constituant l'éther éthylidène-dimalonique.

En décomposant à froid l'éthylidène-malonate d'éthyle par l'eau de baryte, il se forme des sels barytiques insolubles ou peu solubles, notamment du malonate de baryum, et un sel soluble, précipitable par l'alcool, dont le sel d'argent correspondant a pour formule $C^{10}H^6Ag^2O^{10}$.

La potasse alcoolique paraît fournir d'abord l'éthylidène-malonate de potassium ; mais, par suite d'une réaction secondaire, il se fait du malonate, lequel transforme l'éthylidène-malonate en éthylidène-dimalonate. En soumettant à la distillation les acides mis en liberté, on obtient surtout l'acide éthylidène-diacétique. La saponification de l'éthylidène-dimalonate par la potasse conduit au même résultat.

ACIDE TRICHLORÉTHYLIDENMALONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^3Cl^3O^8$.
Atom... $C^5H^3Cl^3O^4 = CCl^3.CH : C(CO^2H)^2$.

L'éther diéthylique correspondant, $2 C^4H^4(C^{10}H^3Cl^3O^8)$, en atomes :

$$C^9H^{11}Cl^3O^4 = C^4HCl^3O^4(C^2H^5)^2,$$

se prépare en chauffant à 150-160 degrés un mélange de chloral, d'éther malonique et d'anhydride acétique.

Liquide épais, huileux, qui distille à 160-164 degrés, sous une pression de 23 millimètres (Komnenos).

BIBLIOGRAPHIE

Komnenos. — Action des aldéhydes de la série grasse sur l'acide malonique et le malonate d'éthyle. *Liebig's Ann. der Chem.*, CCXVIII, 145 à 169 ; *Soc. chim.*, XL, 471.

VII

ACIDE CROTACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^{6}O^{8}$.
Atom... $C^{5}H^{6}O^{4} = CH^{3}.CH : C(CO^{2}H)^{2}$ (?).

Cet acide, qui est peut-être identique avec le précédent, a été préparé par Claus et Wasowicz, en faisant réagir le cyanure de potassium sur l'éther β-chloro-α-crotonique, de manière à substituer simplement au chlore les éléments du cyanogène :

$$C^{4}H^{4}(C^{8}H^{5}ClO^{4}) + C^{2}AzK + H^{2}O^{2} = KCl + C^{4}H^{6}O^{2} + C^{8}H^{5}(C^{2}Az)O^{4}.$$

Il se forme de l'acide cyanocrotonique, dont on décompose le sel potassique par l'acide chlorhydrique ; on enlève l'acide libre au moyen de l'éther ; celui-ci, à l'évaporation, abandonne une masse cristalline constituant le sel ammoniacal acide de l'acide crotaconique :

$$C^{8}H^{5}(C^{2}Az)O^{4} + 2H^{2}O^{2} = C^{10}H^{5}(AzH^{4})O^{8}.$$

L'acide crotaconique cristallise en petits cristaux confus, fusibles à 119 degrés, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther ; on l'isole de ses sels en neutralisant ces derniers par l'acide sulfurique et en épuisant par l'éther. Chauffé à 130 degrés, il se dédouble nettement en acide carbonique et en acide crotonique :

$$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{8}H^{6}O^{4},$$

caractère qui le distingue nettement des isomères pyrogénés de l'acide citrique.

Il s'unit à l'acide bromhydrique pour engendrer un *acide bromopyrotartrique* spécial, qui cristallise dans l'eau en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 141 degrés.

Le *sel d'ammonium acide* a pour formule :

$$C^{10}H^{5}(AzH^{4})O^{8}.$$

Le *sel neutre de potassium*, $C^{10}H^{4}K^{2}O^{8}$, retient une molécule d'eau. Il cristallise en fins prismes, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel acide* a pour formule :

$$C^{10}H^{5}KO^{8} + 2H^{2}O^{2}.$$

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{4}Pb^{2}O^{8}$, est pulvérulent, insoluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{4}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, floconneux.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^4H^4(C^{10}H^6O^8)$, en atomes :

$$C^7H^{10}O^4 = C^5H^4O^4(C^2H^3)^2,$$

est un liquide ayant pour densité 1,14 à 15 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

CLAUS et WASOWICZ. — Sur un nouvel isomère de l'acide itaconique, l'acide crotaconique. *Deuts. chem. Gesell.*, X, 822 ; *Soc. chim.*, XXIX, 129.

VIII

ACIDE GLUTACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^6O^8$.
Atom... $C^5H^6O^4 = CO^2H.CH^2.CH : CH.CO^2H$.

Conrad et Guthzeit ont obtenu cet acide en saponifiant l'éther dicarboxyglutaconique au moyen d'une lessive de sonde, ou avec l'alcool et l'acide chlorhydrique :

$$4\,C^4H^4(C^{14}H^6O^{16}) + 4\,H^2O^2 = 4\,C^4H^6O^2 + 2\,C^2O^4 + C^{10}H^6O^8.$$

L'acide glutaconique cristallise en prismes fusibles à 132 degrés; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'amalgame de sodium le convertit en acide glutarique :

$$C^{10}H^6O^8 + H^2 = C^{10}H^8O^8.$$

Le *glutaconate de zinc*, $C^{10}H^4Zn^2O^8$, est un sel cristallin, moins soluble à chaud qu'à froid.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^4Ag^2O^8$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau chaude.

BIBLIOGRAPHIE

CONRAD et GUTHZEIT. — Saponification de l'éther dicarboxyglutaconique. *Liebig's Ann. der Chem. (und Pharm.)*, CCXXII, 253.

IX

ACIDE DE SCHREDER.

Équiv... $C^{10}H^4Cl^2O^8$.
Atom... $C^5H^4Cl^2O^4$.

Lorsqu'on attaque l'acide gallique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, il y a formation d'acidel trichloroglycérique, $C^6H^3Cl^3O^8$. Les eaux

mères, qui renferment le dérivé dichloré, sont soumises à l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique bouillant, avec addition de quelques gouttes de chlorure platinique, jusqu'à coloration jaune vif; on enlève l'étain et on agite avec de l'éther. Ce dernier laisse à l'évaporation un résidu sirupeux, cristallisable, fournissant, après plusieurs purifications, des cristaux appartenant au système prismatique (Ditscheiner).

Ce corps, qui répond à la formule $C^{10}H^4Cl^2O^8$, possède une réaction très acide; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. C'est un acide bibasique, doué de propriétés réductrices, décomposable par les alcalis. Il représente un dérivé chloré des acides pyrocitriques ou de l'un de leurs isomères; en tous cas, l'hydrogène naissant le transforme en acide pyrotartrique.

Le *sel neutre de baryum*, $C^{10}H^2Cl^2Ba^2O^8 + H^2O^2$, obtenu en saturant l'acide par la baryte caustique, jusqu'à réaction neutre, se dépose sous forme de lamelles brillantes.

Le *sel acide*, $2\,C^{10}H^3Cl^2BaO^8 + 3\,Aq$, se prépare en saturant l'acide libre par le carbonate de baryum. Il cristallise dans le vide en petites aiguilles, décomposables au-dessus de 100 degrés.

Le *sel acide de calcium*, $C^{10}H^3CaCl^2O^8$, est en aiguilles microscopiques, assez solubles dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

Schreder. — Sur la décomposition de quelques combinaisons aromatiques par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*. CLXXVII, 282; *Soc. chim.*, XXIV, 553.

III

ACIDES $C^{12}H^8O^8$.

I

ACIDE MÉTHYLGLUTACONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^8$.
Atom... $C^6H^8O^4 = CH^3.CH(CO^2H).CH : CH.CO^2H$.

Obtenu par Conrad et Guthzeit en saponifiant avec une dissolution alcoolique concentrée de potasse caustique l'éther méthyldicarboxyglutaconique :

$$4\,C^4H^4(C^{16}H^8O^{16}) + 4\,H^2O^2 = 4\,C^4H^6O^2 + 2\,C^2O^4 + C^{12}H^8O^8.$$

Il cristallise dans l'eau en mamelons, fusibles à 137 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther (Conrad et Guthzeit, *loc. cit.*, p. 259).

II

ACIDE HYDROMUCONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^8$.
Atom... $C^6H^8O^4 = CO^2H.CH : CH.CH^2.CH^2CO^2H$.

PRÉPARATION.

Lies-Bodard a obtenu l'acide dichloromuconique en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide mucique :

$$C^{12}H^6O^{146} + 6\,PhCl^5 = 8\,HCl + 6\,PhCl^5O^2 + C^{12}H^2Cl^4O^4.$$
$$C^{12}H^2Cl^8O^4 + 2\,H^2O^2 = 2\,HCl + C^{12}H^4Cl^2O^4.$$

Mis en contact avec de l'eau et de l'amalgame de sodium, à une douce chaleur, cet acide dichloré est réduit ; lorsque la réaction est terminée, on sursature par l'acide chlorhydrique et on évapore au bain-marie. Le résidu solide est pulvérisé, épuisé avec de l'éther ; après avoir évaporé ce dernier, il reste un produit blanc, feuilleté, qui ne renferme plus de chlore et qui répond à la formule $C^{12}H^8O^8$ (Bode). On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient le même corps en hydrogénant à froid l'acide diacétylène-dicarbonique, $C^{12}H^2O^8$ (Baeyer).

L'acide hydromuconique cristallise en longs prismes, d'un blanc éclatant,

fusibles à 191 degrés; chauffé pendant quelque temps au-dessus de 200 degrés, il brunit et se décompose partiellement. Il exige 110 parties d'eau à 16 degrés pour se dissoudre; la dissolution saturée a une saveur agréable, très acide. Il est assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther (B.). L'amalgame de sodium le transforme en acide adipique, $C^{12}H^{10}O^{8}$ (Limpricht).

Lorsqu'on ajoute une molécule de brome dans sa solution acétique concentrée et légèrement chaude, on obtient des aiguilles fusibles vers 190 degrés, constituant un acide dibromé, $C^{12}H^{8}Br^{2}O^{8}$, l'acide dibromadipique; il est accompagné d'acide bromhydromuconique, $C^{12}H^{7}BrO^{8}$; avec du brome en excès, il y a formation d'acide tribromadipique, $C^{12}H^{7}Br^{3}O^{8}$, et même d'acide tétrabromadipique, $C^{12}H^{6}Br^{4}O^{8}$, si on porte la température à 100 degrés. On a donc la série suivante :

Acide hydromuconique.	$C^{12}H^{8}O^{8}$.
— bromhydromuconique.......	$C^{12}H^{7}BrO^{8}$.
— dibromadipique.	$C^{12}H^{8}Br^{2}O^{8}$.
— tribromadipique...........	$C^{12}H^{7}Br^{3}O^{8}$.
— tétrabromadipique.........	$C^{12}H^{6}Br^{4}O^{8}$.

L'acide hydromuconique donne avec les bases des sels généralement solubles et cristallisables. Toutefois, le *sel de zinc*, $C^{12}H^{6}Zn^{2}O^{8}$, est amorphe, plus soluble à froid qu'à chaud. Le *sel d'argent* a pour formule $C^{12}H^{6}Ag^{2}O^{8}$ (Baeyer).

Acide bromhydromuconique.

Équiv... $C^{12}H^{7}BrO^{8} + H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{6}H^{7}BrO^{4} + H^{2}O$.

Il se forme lorsqu'on fait réagir une molécule de brome sur une solution aqueuse et légèrement chaude de l'acide libre.

Prismes fusibles à 183 degrés, peu solubles dans l'eau froide, décomposables dans l'eau bouillante, donnant avec l'oxyde d'argent l'acide oxhydromuconique, $C^{12}H^{8}O^{10}$ (Limpricht).

BIBLIOGRAPHIE

Baeyer. — Composés polyacétyléniques. *Deuts. chem. Gesell.*, XVIII, 680; *Soc. chim.*, XLV, 751.
Bode. — Sur quelques dérivés de l'acide mucique. *Soc. chim.*, IV, 134.
Lies-Bodard. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide mucique. *Compt. rend. Ac. des sc.*, XLIII, 391.
Limpricht. — Recherches sur les acides mucique et pyromucique. *Soc. chim.*, XIX, 458.

III

ACIDES DIACRYLIQUE ET PARACRYLIQUE

Dans le résidu provenant de l'action de la chaleur sur les hydracrylates, Wislicenus a trouvé de l'acide acrylique ordinaire et un second acide, l'*acide*

diacrylique, $C^{12}H^{8}O^{8}$, acide susceptible de fixer une molécule d'eau pour se transformer en acide paradipimalique, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Les sels de l'acide paradipimalique peuvent être chauffés jusqu'à 160 degrés sans éprouver d'altération; entre 200 et 250 degrés, ils perdent une molécule d'eau pour fournir de nouveaux sels qui s'échauffent au contact de l'eau et reproduisent les paradipimalates. Wislicenus admet dans ces sels déshydratés par la chaleur l'existence d'un acide particulier, l'acide diacrylique :

$$2\,C^{6}H^{4}O^{4} = C^{12}H^{8}O^{8}.$$

Les diacrylates ne peuvent naturellement s'obtenir qu'en chauffant les paradipimalates correspondants.

Le *sel de sodium*, $C^{12}H^{6}Na^{2}O^{8}$, est un sel amorphe, déliquescent.

Suivant Baeyer, l'*acide paracrylique*, dérivé de l'acide β-iodopropionique, ne serait peut-être autre chose qu'un acide $C^{12}H^{8}O^{8}$, ayant pour formule atomique :

$$C^{6}H^{8}O^{4} = CO^{2}H.CH^{2}.CH : CH.CH^{2}.CO^{2}H.$$

Voy. *Polymères de l'acide acrylique.*

BIBLIOGRAPHIE

BAEYER. — Sur l'acide paracrylique, dérivé de l'acide β-iodopropionique. Dérivés polyacétyléniques. *Deuts. chem. Gesell.*, XVIII, 680.
WISLICENUS. — Sur les acides lactiques isomériques. *Soc. chim.*, XX, 22.
— Acides paradipimalique, diacrylique et paradipique. *Soc. chim.*, XXIV, 196.

IV

ACIDE TÉTRYLENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{8}O^{8}$.

Atom... $C^{6}H^{8}O^{4} = CO^{2}H.\begin{matrix} CH^{2}.CH.CO^{2}H \\ | \quad\;\; | \\ CH.\;CH^{2}. \end{matrix}$

SYN. — *Acide homo-itaconique.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Lorsqu'on fait réagir l'éthylate de sodium sur l'éther éthylique de l'acide α-chloropropionique, on obtient plusieurs produits, suivant Markownikow et Krestownikow : l'alcool éthylique, l'acide α-éthyllactique, l'éther éthyllactique et un homologue de l'acide itaconique, l'acide tétrylendicarbonique, $C^{12}H^{8}O^{8}$, à l'état d'éther, dernier corps qui prend naissance directement aux dépens de l'éther chloropropionique, par perte d'acide chlorhydrique :

$$2[C^{4}H^{4}(C^{6}H^{5}ClO^{4})] = 2\,HCl + 2\,C^{4}H^{4}(C^{12}H^{8}O^{8}).$$

La saponification de ce nouvel éther par l'acide chlorhydrique fumant fournit l'acide libre.

Il cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 170-171 degrés, sublimables en fines aiguilles à une température plus élevée. Il se dissout beaucoup plus facilement dans l'eau chaude que dans l'eau froide; il est assez soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther.

Le seul fait que cet acide peut être obtenu en chauffant son éther avec l'acide chlorhydrique prouve qu'il diffère des acides de la série fumarique; en d'autres termes, qu'il ne doit pas se comporter comme un acide incomplet. En effet, il n'est point apte à former des produits d'addition par combinaison directe : il reste inaltéré lorsqu'on le chauffe à 100 degrés avec de l'acide bromhydrique fumant, ou au contact de l'acide iodhydrique fumant; la solution aqueuse n'est attaquée par le brome ni à froid, ni au bain-marie; il en est de même avec une solution acétique ou chloroformique; l'amalgame de sodium est sans action. Toutefois, chauffé avec les hydracides, vers 140-160 degrés, il y a réaction, avec perte d'acide carbonique, et le brome l'attaque à une température élevée. Pour expliquer la différence de propriétés qui le distinguent des acides de la série fumarique, Markownikow lui attribue une composition spéciale et le considère comme un acide tétrylendicarbonique symétrique. D'ailleurs, l'expérience démontre qu'il ne se forme pas d'éther fumarique par l'action d'un chlorate sur l'éther chloracétique; au contraire, avec l'éther bromobutyrique, on obtient un acide $C^{16}H^{12}O^{8}$, qui doit être considéré comme un homologue supérieur de l'acide homo-itaconique.

Les tétrylendicarboniques cristallisent mal.

Le *sel sodique* est sirupeux.

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^{6}Pb^{2}O^{8} + Aq$, est une masse confusément cristalline, peu soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{6}Ag^{2}O^{8}$, est amorphe, pulvérulent, insoluble dans l'eau, décomposable à l'ébullition.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^{2}H^{2}(C^{12}H^{8}O^{8})$, en atomes :

$$C^{8}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{6}O^{4}(CH^{3})^{2},$$

bout à 120 degrés.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{12}H^{8}O^{8})$, en atomes :

$$C^{10}H^{16}O^{4} = C^{6}H^{6}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

bout à 230 degrés (M. et K.).

BIBLIOGRAPHIE

MARKOWNIKOW et KRESTOWNIKOW. — Action de l'éthylate de sodium sur l'éther chloropropionique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCVIII, 333; *Soc. chim.*, XXXV, 558.

V

ACIDE TÉTRAMÉTHYLENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^8$.
Atom... $C^6H^8O^4 = CH^2\langle{}^{CH^2}_{CH^2}\rangle C(CO^2H)^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Perkin a obtenu l'éther correspondant en dissolvant 5gr,8 de sodium dans 60 grammes d'alcool absolu ; on ajoute au soluté 20 grammes d'éther malonique et 25 grammes de bromure de triméthylène. La réaction terminée, on étend d'eau, on enlève la couche huileuse au moyen de l'éther, on chasse ce dernier et on recueille ce qui passe de 223 à 225 degrés. Cet éther, qui possède une odeur camphrée, est facilement saponifié par la potasse alcoolique ; on évapore à sec, on reprend par l'eau, on acidule et on agite avec de l'éther, qui s'empare de l'acide libre.

L'acide tétraméthylène-dicarbonique cristallise dans l'éther ou dans la benzine en prismes brillants, fusibles à 154-156 degrés ; il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, à peine soluble dans le chloroforme et dans la ligroïne. A son point de fusion, il dégage déjà de l'acide carbonique et se transforme en acide tétraméthylène-monocarbonique, $C^{10}H^8O^4$; la décomposition est complète un peu au-dessus de 200 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^6Ag^2O^8$, est un précipité pulvérulent, peu soluble dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

PERKIN (W.-H.). — Action du bromure de triméthylène sur les éthers acéto-acétique, benzo-acétique et malonique. *Deuts. chem. Gesell.*, XVII, 1787, 1798; *Soc. chim.*, XLII, 27.

VI

ACIDE HOMOMÉSACONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^8$.
Atom... $C^6H^8O^4 = CO^2H.CH^2.C(CH^3) : CH.CO^2H$.

PRÉPARATION.

Il prend naissance, en même temps que l'acide carbonique, l'alcool, l'acide acétique, etc., lorsqu'on saponifie par la potasse caustique l'éther monoéthylique de l'acide oxymésitène-dicarbonique :

$$C^{20}H^{14}O^{10} + 2H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 + C^{12}H^8O^8.$$

On neutralise par l'acide chlorhydrique, on chauffe au bain-marie, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther; on évapore ce dernier, on dessèche sous la cloche sulfurique, et on purifie le résidu par cristallisation dans l'eau.

L'acide homomésaconique cristallise en petits prismes fusibles à 147 degrés, se sublimant déjà vers 120 degrés. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther, très soluble dans l'eau bouillante. Ses sels alcalins sont incristallisables.

SELS.

Le *sel acide d'ammonium*, $C^{12}H^7(AzH^4)O^8$, s'obtient en faisant passer un courant gazeux d'ammoniaque dans une solution alcoolique de l'acide. Il se précipite des lamelles d'un sel neutre, qui se dissocie sous la cloche sulfurique, en perdant la moitié de l'ammoniaque qu'il renferme.

Le *sel acidc de potassium*, $C^{12}H^7KO^8$, est un précipité pulvérulent qu'on prépare en ajoutant de la potasse alcoolique dans une solution alcoolique de l'acide en excès. Il se dissou dans un excès d'alcali, et le soluté est précipité par l'acide acétique.

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^6Ca^2O^8 + H^2O^2$, est sous forme de petits mamelons.

Le *scl de baryum*, $C^{12}H^6Ba^2O^8 + 5\,Aq$, est très soluble dans l'eau. Il reste par évaporation sous forme d'un vernis qui devient cristallin par le frottement.

Le *sel de cuivre* est un précipité bleu vert, anhydre.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe.

L'*éther éthylique*, $2\,C^4H^4(C^{12}H^8O^8)$, en atomes :

$$C^{10}H^{16}O^8 = C^{12}H^6O^4(C^2H^5)^2,$$

est un liquide bouillant à 240-242 degrés :

BIBLIOGRAPHIE

HANTZSCH. — Sur les produits de condensation de l'acéto-acétate d'éthyle. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXII, 1 à 46; *Soc. chim.*, XLII, 504.

VII

ACIDE ALLYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^8 + C^6H^3(C^6H^5)O^8$.
Atom... $C^6H^8O^4 = CH^2 : CH.CH^2.CH(CO^2H)^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

L'éther diéthylique a été préparé par Conrad et Bischoff en faisant réagir l'éther allyliodhydrique sur l'éther malonique sodé.

L'acide libre cristallise en prismes qui appartiennent au système monocli-

nique (Hjelt). Il fond à 103 degrés. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ainsi que dans la benzine, surtout à chaud. Soumis graduellement à l'action de la chaleur, il se dédouble en acide carbonique et en acide allylacétique, $C^{10}H^8O^4$.

Dissous dans l'acide bromhydrique fumant, il donne à l'évaporation, en présence de la soude caustique, un résidu sirupeux qui répond à la formule $C^{12}H^9BrO^8$; mais, si on fait bouillir la solution bromhydrique concentrée avec de l'eau, puis qu'on agite avec de l'éther, on isole un liquide huileux, un acide lactonique, isomérique avec l'acide allylmalonique; en effet, traité par l'eau de baryte, il donne de l'oxypyromalonate de baryum, $C^{12}H^8Ba^2O^{10}$, qui cristallise en fines aiguilles feutrées, anhydres, peu solubles dans l'eau. Le bromhydrate de l'acide allylmalonique se transforme donc directement en acide lactonique :

$$C^{12}H^9BrO^8 = HBr + C^{12}H^8O^8.$$

Chauffé vers 200 degrés, l'acide lactonique laisse dégager de l'acide carbonique, et, à 210 degrés, il passe un liquide incolore, un peu acide, d'où le carbonate de potassium sépare une huile neutre, bouillant à 207 degrés, soluble dans l'eau, encore liquide à —18 degrés, que la baryte bouillante transforme en oxyvalérate de baryum (Hjelt).

Fait-on réagir le brome, en solution acétique ou sulfocarbonique, sur l'acide allylmalonique, on obtient le dibromure $C^{12}H^8Br^2O^8$, qui cristallise dans l'éther en petites aiguilles fusibles à 119-121 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

Conrad et Bischoff. — Dérivés mono et bisubstitués de l'acide malonique. *Soc. chim.*, XXXIII, 70.
— Sur l'éther malonique comme moyen de synthèse. *Soc. chim.*, XXXV, 241.
Hjelt. — Sur l'acide oxypropylmalonique et sur sa lactone. *Soc. chim.*, XXXVIII, 289.
— Action du brome sur l'acide allylmalonique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 290.

VIII

ACIDE DIMÉTHYLFUMARIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^8 = C^8H^2(C^2H^3)^2O^8$.

Atom... $C^6H^8O^4 = \begin{matrix} CH^3.C.CO^2H \\ \| \\ CH^3.C.CO^2H. \end{matrix}$

Syn. — *Acide pyrocinchonique, Acide pyrocamphrésique, Acide métacamphrésique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'anhydride de cet acide a été obtenu pour la première fois, en 1880, par Weidel et Schmidt en distillant l'acide cinchonique, $C^{14}H^8O^{12}$, résultant de la réduction de l'acide cinchoméronique par l'amalgame de sodium :

$$C^{14}H^8O^{12} = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{12}H^6O^6.$$

Le même corps prend naissance :

1° Dans la préparation de l'acide térébique au moyen de l'essence de térébenthine et de l'acide azotique (Roser);

2° En chauffant au bain d'huile pendant plusieurs heures, dans un appareil à reflux, une solution benzénique d'acide α-dichloropropionique (Otto et Beckurts) :

$$2C^6H^4Cl^2O^4 + 2Ag^2 = 7AgCl + H^2O^2 + C^{12}H^6O^6.$$

L'acide α-dibromopropionique peut remplacer le dérivé dichloré;

3° Lorsqu'on chauffe, dans les mêmes conditions, l'acide dichloro-s-diméthylsuccinique (O. et B.).

Pour le préparer, Roser prend pour point de départ la masse jaunâtre, épaisse, qui se dépose dans les eaux mères de la préparation de l'acide térébique; on épuise le produit distillé par l'éther, on neutralise celui-ci par la soude, ce qui permet de séparer les corps neutres; on sursature par l'acide chlorhydrique et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe un corps qui se dépose à l'état cristallisé au sein de l'eau mère condensée; on le précipite par cristallisation dans l'eau. Ce corps est identique, suivant Roser, avec l'anhydride pyrocinchonique de Weidel.

L'acide libre est si peu stable, qu'il se transforme immédiatement en anhydride, dès qu'on cherche à le mettre en liberté par la décomposition de l'un de ses sels.

SELS.

Le *pyrocinchonate de sodium*, $C^{12}H^6Na^2O^8 + 3Aq$, est en cristaux, peu distincts. Sa solution aqueuse donne des précipités blancs avec l'acétate de plomb, le chlorure mercurique et le nitrate d'argent; avec le perchlorure de fer, une coloration d'un rouge foncé; concentrée, elle est précipitée par l'alcool absolu, le précipité ne retenant plus qu'un équivalent d'eau. Chauffé à 180 degrés avec de l'acide iodhydrique, le sel est réduit et transformé en acide diméthylsuccinique, fusible à 193-194 degrés.

Le *pyrocinchonate de calcium*, $C^{12}H^6Na^2O^8 + 3Aq$, cristallise à chaud en grandes lamelles incolores.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^6Ba^2O^8$, est en lamelles blanches, anhydres, à éclat gras, moins solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^6Ag^2O^8$, est un précipité volumineux, à peine soluble dans l'eau, susceptible de régénérer l'anhydride à la distillation sèche.

Le *sel de zinc* est confusément cristallin.

L'*éther éthylique* est un liquide incolore, bouillant à 235-240 degrés, sans décomposition.

Le *pyrocinchonimide* a été obtenu par Otto et Beckurts en chauffant à 100 degrés, pendant deux heures, l'anhydride pyrocinchonique avec de l'ammoniaque alcoolique. Il est en lamelles brillantes, fusibles à 118-119 degrés.

Anhydride pyrocinchonique.

Équiv... $C^{12}H^6O^6$.
Atom... $C^6H^6O^3$.

Il cristallise en grosses lamelles nacrées, ou en tablettes appartenant au système triclinique (Brezina, Fock). Il fond à 96 degrés et distille sans décomposition à 223 degrés (Roser); il se sublime aisément. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Il est très stable, car l'acide azotique est sans action sur lui; mais l'acide chromique le transforme à chaud en acides carbonique et acétique:

$$C^{12}H^6O^6 + 2O^2 + H^2O^2 = 2C^2O^4 + 2C^4H^4O^4.$$

Fondu avec la potasse caustique, il donne de l'acide oxalique, tandis que les lessives alcalines engendrent des pyrocinchonates.

L'amalgame de sodium ne l'attaque que lentement pour le transformer en acide adipique, $C^{12}H^{10}O^8$, qu'on sépare par cristallisations fractionnés (O. et B.). Chauffé avec du zinc et de l'alcool très dilué, on le convertit en acide butylène-dicarbonique, fusible à 193-194 degrés. Avec le brome, à une température de 100 degrés et en présence de l'eau, il y a formation d'acide dibromacétique. Le perchlorure de phosphore est sans action, même à chaud.

BIBLIOGRAPHIE

BECKURTS et OTTO. — Recherches sur les acides pyrocinchonique et dichloradipique. *Soc. chim.*, XLV, 559.
BREZINA. — Anhydride pyrocinchonique. *Monatshefte für Chemie*, III, 609.
BRIX et WEIDEL. — Recherches sur les acides cinchonique et pyrocinchonique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 352.
FOCK. — Anhydride pyrocinchonique. *Jahresb. der Chemie*, 879 (1882).
ROSER. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acide pyrocinchonique. *Soc. chim.*, XXXIX, 140.
— Acide pyrocinchonique, dérivé de l'essence de térébenthine. *Soc. chim.*, XXXVIII, 645.
SCHMIDT et WEIDEL. — Sur la production de l'acide cinchoméronique par la quinine et sur l'identité de cet acide avec l'acide pyridine-dicarbonique. *Soc. chim.*, XXXIV, 182, 184.

IX

ACIDE DE KILIANI.

Équiv... $C^{12}H^8O^8$.
Atom... $C^6H^8O^4$.

Lorsqu'on fait bouillir pendant trois heures 5 parties de saccharone, $C^{12}H^8O^{12}$, avec 1 partie de phosphore amorphe et 40 parties d'acide iodhydrique d'une densité de 1,27, puis qu'on enlève l'excès de ce dernier par l'oxyde d'argent, on obtient par concentration un liquide sirupeux, auquel l'éther enlève un acide ayant pour formule $C^{12}H^8O^8$.

Cet acide cristallise dans l'eau en fins prismes, fusibles à 139 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, pouvant se combiner avec le brome en solution aqueuse.

En maintenant en ébullition le saccharone pendant vingt heures avec de l'acide iodhydrique, la réduction est encore plus complète, car on obtient de l'acide α-méthylglutarique, $C^{12}H^{10}O^{8}$, fusible à 76 degrés; enfin, une ébullition encore plus prolongée engendre un caprolactone, fusible à 20 degrés, l'α-méthylvalérolactone, $C^{12}H^{10}O^{4}$.

BIBLIOGRAPHIE

Kiliani. — Saccharine et acide saccharique. *Soc. chim.*, XL, 152.
— Action de l'acide iodhydrique sur le saccharone. *Soc. chim.*, XLI, 193.

IV

ACIDES $C^{14}H^{10}O^8$.

I

ACIDE TERACONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^8$.
Atom... $C^7H^{10}O^4 = (CH^3)^2.C : C(CO^2H).CH^2.CO^2H$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

L'acide téraconique, isomère avec l'acide térébique, prend naissance en petite quantité dans la distillation de ce dernier, en même temps que l'acide pyrotérébique (Geisler). Pour réussir, il faut pousser vivement la distillation, ajouter de l'eau au produit distillé, sursaturer par un excès de baryte et enlever celui-ci par un courant d'acide carbonique. Un traitement par l'éther isole une lactone isomérique, tandis que la solution aqueuse fournit par concentration des cristaux grenus de téraconate de baryum, le pyrotérébate de baryum, beaucoup plus soluble dans l'eau, ne se déposant qu'en dernier lieu. Le rendement est très faible.

Pour effectuer la transformation complète de l'acide térébique en acide téraconique, il faut traiter l'éther térébique par le sodium ou par une molécule d'éthylate de sodium, ce qui fournit l'*éthyltéraconate de sodium;* un excès de réactif engendre du succinate de sodium (C.).

Suivant Roser, le sodium réagit sur le térébate d'éthyle avec dégagement d'hydrogène ; on obtient finalement un produit cristallisé en aiguilles blanches, ayant pour composition $C^{18}H^{13}NaO^8$; c'est le sel sodique de l'acide éthyltéraconique, $C^{18}H^{14}O^8$, lequel donne par la saponification l'acide téraconique. Avec l'éthylate de sodium, il y a d'abord formation d'éthyltéraconate de sodium ; puis, par une action ultérieure, le réactif agit comme alcali et produit finalement du téraconate de sodium.

L'acide téraconique cristallise dans l'eau en prismes brillants ; dans l'éther, en cristaux volumineux, appartenant au type dissymétrique. Il fond à 161-163 degrés, en se décomposant. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide térébique, dont il diffère surtout en ce qu'il est bibasique ; il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'éther. Chauffé au delà de son point de fusion, il se dédouble en eau et en anhydride ; ce dernier, qui fond vers 275 degrés, reproduit facilement son générateur par fixation d'eau. Chose curieuse, au contact prolongé d'une solution concentrée d'acide bromhydrique, l'acide téraconique se transforme en acide térébique ; il en est de même avec l'acide

chlorhydrique fumant et l'acide sulfurique à chaud. En présence de l'eau, le brome engendre de l'acide bromotérébique ; avec le chlore, on obtient l'acide chlorotérébique (Frost). L'hydrogène naissant est sans action.

Le *téraconate de calcium*, $C^{14}H^8Ca^2O^8$, se prépare en ajoutant du chlorure de calcium dans une solution ammoniacale de l'acide. A chaud, il se forme un précipité pulvérulent, peu soluble.

Le *sel de baryum*, $C^{14}H^8Ba^2O^8$, est en cristaux brillants, anhydres, peu solubles dans l'eau. On l'obtient en ajoutant du chlorure de baryum dans une solution de téraconate d'ammonium ; le sel, qui se dépose lentement à froid, se forme immédiatement à chaud.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^8Ag^2O^8$, qui est susceptible de cristalliser en aiguilles, est à peine soluble dans l'eau (Roser).

L'*éther monoéthylique*, $C^4H^4(C^{14}H^{10}O^8)$, en atomes :

$$C^9H^{14}O^4 = C^7H^9O^4.C^2H^5,$$

est un liquide non distillable, qu'on prépare comme il a été dit plus haut (R.) Il donne des dérivés sodé et argentique, cristallisables en aiguilles.

L'*éther téraconique*, $2\,C^4H^4(C^{14}H^{10}O^8)$, en atomes :

$$C^{11}H^{18}O^4 = C^7H^8O^4(C^2H^5)^2,$$

se forme lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique une solution alcoolique d'acide téraconique. C'est un liquide limpide, bouillant à 254-255 degrés, d'une saveur brûlante, encore liquide à — 20 degrés (Frost).

BIBLIOGRAPHIE

Frost. — Constitution des acides térébique et téraconique. *Soc. chim.*, XL, 267.

Geisler. — Acides pyrotérébique et téraconique. *Soc. chim.*, XXVII, 140.

Roser. — Sur l'acide téraconique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCVIII, 53 ; CCXX, 255 ; *Soc. chim.*, XXXVII, 465.

II

ACIDE ALLYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^8 = C^8H^5(C^6H^5)O^8$.
Atom... $C^7H^{10}O^4 = CO^2H.CH^2.CH(C^3H^5).CO^2H$.

PRÉPARATION.

L'acide allylsuccinique a été obtenu par Hjelt en partant du malonate d'éthyle : on prépare d'abord l'éther éthényltricarbonique, dans lequel on introduit le groupe allylique, ce qui fournit l'éther allyléthényltricarbonique.

L'acide correspondant fond à 151 degrés; chauffé au delà de son point de fusion, il perd une molécule d'acide carbonique et se convertit en acide allylsuccinique :

$$C^{16}H^{10}O^{12} = C^2O^4 + C^{14}H^{10}O^8.$$

PROPRIÉTÉS.

L'acide allylsuccinique cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 93-94 degrés; chauffé vers 150 degrés, il perd de l'eau et fournit à la distillation, vers 250 degrés, un anhydride oléagineux, insoluble dans l'eau, reproduisant lentement son générateur au contact de cette dernière. Il se dissout dans l'acide bromhydrique concentré; le soluté, bouilli avec de l'eau, cède à l'éther une huile qui cristallise dans le vide et qui représente un anhydride lactonique, l'*acide carbocaprolactonique*, $C^{14}H^{10}O^8$, isomère avec l'acide térébique, corps insoluble dans l'eau, distillant presque sans décomposition vers 266 degrés.

L'*allylsuccinate de calcium*, $C^{14}H^8Ca^2O^8$, est soluble dans l'eau et cristallisable.

Le *sel de baryum*, également soluble, est amorphe.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^8Ag^2O^8$, est amorphe, peu soluble dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

Bischoff. — Synthèses d'acides tribasiques et tétrabasiques de la série grasse. *Soc. chim.*, XXXVI, 366.

Hjelt. — Sur l'acide allylsuccinique et sur un acide carbocaprolactonique. *Soc. chim.*, XL, 211.

V

ACIDES $C^{16}H^{12}O^{8}$.

I

ACIDE XÉRONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{8}$.

Atom... $C^{8}H^{12}O^{4} = \begin{array}{l} CH^{2}.C(CH^{3}).CO^{2}H \\ | \qquad | \\ CH^{2}.C(CH^{3}).CO^{2}H. \end{array}$

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

En étudiant l'acide crotonique, dérivé de l'acide citraconique, Prehn a obtenu, à côté du méthacrylate calcique, un sel de chaux peu soluble, qui a été étudié ensuite par Fittig et Paul ; ce sel répond à un acide bibasique, l'acide xéronique, qui ne paraît pas susceptible d'exister à l'état libre. En effet, lorsqu'on décompose l'un de ses sels, par exemple le sel calcique par l'acide chlorhydrique, il se sépare un liquide huileux, incolore, l'anhydride xéronique.

L'acide xéronique constitue le premier exemple d'un acide bibasique ne pouvant exister à l'état libre, mais perdant immédiatement de l'eau pour se transformer en anhydride. Pour Fittig et Paul, il ne serait autre chose qu'un polymère de l'acide crotonique :

$$2C^{8}H^{6}O^{4} = C^{16}H^{12}O^{8}.$$

L'anhydride de Prehn est un des produits de la décomposition pyrogénée de l'acide citrique ; il ne se rencontre qu'en petite quantité dans le produit brut. Toutefois, si l'on a soin de bien condenser tous les produits de la distillation sèche de l'acide citrique, on peut recueillir une notable proportion d'anhydride xéronique. Pour le séparer, on distille l'anhydride brut dans un courant de vapeur d'eau, on fait digérer le produit distillé avec de l'eau et du carbonate de calcium, on filtre et on porte à l'ébullition : le xéronate de calcium se précipite.

Suivant Fittig, l'anhydride citraconique ne distille pas entièrement sans décomposition : il bout à 213-214 degrés, mais, vers la fin, la température s'élève au-dessus de 300 degrés et le contenu de la cornue prend une couleur foncée. En agitant avec de l'eau les parties qui passent à 220-270 degrés, il se sépare un produit huileux, l'anhydride xéronique, qu'on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau. La réaction, qui a lieu à une tempé-

rature relativement basse, est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique, sans doute d'après l'équation suivante :

$$2C^{10}H^{4}O^{6} + H^{2}O^{2} = 2C^{2}O^{4} + C^{16}H^{10}O^{6}.$$

La proportion d'anhydride xéronique qui prend naissance dans ces conditions est toujours faible, la plus grande partie de substance se transformant en une matière goudronneuse, volatile au-dessus de 280 degrés.

XÉRONATES.

Le *xéronate de calcium*, $C^{16}H^{10}Ca^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est un sel caractéristique, très stable, ne perdant son eau de cristallisation qu'à 130-140 degrés. Oxydé par le dichromate de potassium, en présence de l'acide sulfurique, il se dédouble en acides carbonique et propionique, à la température du bain-marie (R.) :

$$C^{16}H^{12}O^{8} + 4O^{2} = 2C^{2}O^{4} + 2C^{6}H^{6}O^{4}.$$

Le sel ammoniacal, en dissolution étendue, ne précipite pas par le chlorure de calcium; mais, lorsqu'on chauffe la solution, le sel calcique se dépose sous forme d'un précipité blanc, à peine soluble dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{10}Ba^{2}O^{8} + Aq$, qui se prépare comme les précédents, ne perd son eau de cristallisation que vers 140 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{10}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, anhydre, ne noircissant pas à la lumière ; il est à peine soluble dans l'eau bouillante.

L'*anhydride*, $C^{16}H^{10}O^{6}$, est un liquide huileux, qui ne se solidifie pas à — 18 degrés; il bout à 242 degrés et se volatilise dans la vapeur d'eau ; il est plus lourd que l'eau, dans laquelle il ne se dissout pas sensiblement à froid, mais il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

BIBLIOGRAPHIE

FITTIG. — Transformation de l'anhydride citraconique en anhydride xéronique. *Soc. chim.*, XXVIII, 82.
FITTIG et PAUL. — Sur les relations entre les anhydrides et les acides organiques. *Soc. chim.*, XXVI, 502.
PREHN. — Sur l'acide crotonique qui dérive de l'acide citraconique. *Soc. chim.*, XXLV, 199.
ROSER. — Sur les acides xéronique et pyrocinchonique. *Soc. chim.*, XXXIX, 140.

II

ACIDE HEXAHYDROPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^8$.
Atom... $C^8H^{12}O^4$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

Il a été obtenu par Baeyer en soumettant à l'action des agents réducteurs, acide iodhydrique ou amalgame de sodium, l'acide tétrahydrophtalique, $C^{10}H^{10}O^8$, dérivé de l'acide hydropyromellique.

Pour le préparer, Mizerski chauffe à 240-250 degrés, pendant six heures, l'acide hydrophtalique, $C^{16}H^8O^8$, avec de l'acide iodhydrique. Le produit de la réaction est bouilli avec de l'eau pour chasser l'acide, puis soumis à la cristallisation. Le rendement est de 60 à 65 pour 100, tandis qu'il est très faible par le procédé de Baeyer.

L'acide hexahydrophtalique cristallise en lamelles ou en prismes fusibles à 203-205 degrés, se prenant en aiguilles par le refroidissement. Il se dissout fort peu dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante ; son soluté, à chaud, donne avec l'acétate de baryum un précipité cristallin.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^{10}Pb^2O^8 + H^2O^2$, est cristallisable.

BIBLIOGRAPHIE

Baeyer. — Sur l'acide mellique et les acides qui en dérivent. *Soc. chim.*, XV, 270.
Mizerski. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acide hydrophtalique. *Soc. chim.*, XVI, 141.

III

ACIDE DE MARKOWNIKOW.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^8$.
Atom... $C^8H^{12}O^4$.

L'éther éthylique correspondant prend naissance, en petites quantités, lorsqu'on fait réagir l'alcoolate de potassium sur l'éther éthylique de l'acide α-bromobutyrique.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{10}Ag^2O^8$, est anhydre.

L'*éther éthylique*, $2\,C^4H^4(C^{16}H^{12}O^8)$, en atomes :

$$C^{12}H^{20}O^4 = C^8H^{10}O^4(C^2H^5)^2,$$

bout à 250-253 degrés (Markownikow et Krestownikow, *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CCVIII, 348).

VI

ACIDES $C^{20}H^{16}O^{8}$.

I

ACIDES CAMPHORIQUES.

Équiv... $C^{20}H^{16}O^{8}$.

Atom... $C^{10}H^{16}O^{4} = C^{3}H^{7}.CH \left< \begin{matrix} CO^{2}H.CO^{2}H \\ CH^{2}.CH \end{matrix} \right> C.CH^{3}$.

I. — Acide camphorique droit ou ordinaire.

Il a été découvert en 1785 par Kosegarten. Il a été étudié par Bouillon-Lagrange, Bucholz, Brandes, Laurent, Malaguti; plus récemment, par Kachler, Kemper, Jungfleisch, Wreden, Meyer, etc. Il se forme lorsqu'on oxyde le camphre ordinaire par l'acide azotique concentré.

Pour le préparer, on chauffe 150 grammes de camphre du Japon avec 2 litres d'acide azotique d'une densité de 1,27, dans un ballon au col duquel on adapte un long tube vertical à large diamètre; on chauffe doucement, pendant quarante à cinquante heures, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes; on chasse alors l'excès d'acide azotique, on dissout le résidu dans le carbonate de soude, on filtre et on décompose le soluté par l'acide chlorhydrique. On purifie le précipité par plusieurs cristallisations dans l'eau. Le camphre fournit environ la moitié de son poids d'acide camphorique (Wreden).

Il cristallise en lamelles ou en aiguilles, constituées par des prismes rhomboïdaux, appartenant au système monoclinique (Zepharovich). Il fond à 178 degrés (corr. 180°,7) (Kachler); sa densité est égale à 1,193 (Schröder). Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée. D'après Bouchardat, son pouvoir rotatoire moléculaire a pour valeur:

$$[\alpha] = + 38°,875.$$

Ce pouvoir décroît considérablement par la saturation de l'acide par un alcali. Une solution concentrée de l'acide libre s'électrolyse à la manière des acides minéraux énergiques, l'acide sulfurique, par exemple : il se dégage au pôle positif de l'oxygène et au pôle négatif de l'hydrogène; en outre, l'acide se concentre régulièrement dans le compartiment positif, phénomène qui est mis en évidence par le dépôt de petits cristaux d'acide camphorique sur l'électrode positive. On a donc :

1° Action fondamentale :

$$C^{20}H^{16}O^{8} = \underbrace{H^{2}}_{\text{P. N.}} + \underbrace{(C^{20}H^{14}O^{6} + O^{2})}_{\text{P. P.}}.$$

2° Au pôle positif :

$$(C^{20}H^{14}O^{6} + O^{2}) + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{16}O^{8} + O^{2}.$$

L'eau n'est nullement décomposée, l'oxygène et l'hydrogène provenant exclusivement de l'électrolyse de l'acide (Bourgoin).

Dans une solution alcaline, une petite quantité d'acide est brûlée par l'oxygène et le gaz qu'on recueille au pôle positif est un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone (B.).

L'acide camphorique possède une saveur à la fois aigre et amère. Il est peu soluble dans l'eau froide : 100 parties d'eau à 12 degrés en prennent seulement 0,625 (Bourgoin). D'après Brandes, il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les essences et les huiles grasses, mais il est insoluble dans le sulfure de carbone.

Chauffé avec de l'eau, en vase clos, il se transforme en acide paracamphorique et en acide camphorique inactif. Chauffé vers 200 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se dédouble en carbures $C^{16}H^{14}$ et $C^{16}H^{16}$, accompagnés d'acide carbonique et d'oxyde de carbone (Wreden) :

$$C^{20}H^{6}O^{8} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{16}H^{16}.$$
$$C^{20}H^{16}O^{8} = C^{16}H^{14} + C^{2}O^{4} + C^{2}O^{2} + H^{2}O^{2}.$$
$$C^{20}H^{14}Cu^{2}O^{8} = Cu^{2} + 2\,C^{2}O^{4} + C^{16}H^{14}.$$

A la même température, avec l'acide iodhydrique d'une densité de 1,7, on obtient successivement les mêmes hydrocarbures (W.) ; mais, vers 270 degrés, avec une solution saturée et en excès, on obtient le carbure saturé $C^{16}H^{18}$ (Berthelot).

L'acide phosphorique sirupeux, à 195-200 degrés, fournit de l'oxyde de carbone et le carbure $C^{16}H^{14}$, bouillant à 119 degrés, ainsi qu'un liquide huileux, bouillant vers 250 degrés, ayant pour densité 0,889 à 21 degrés (Gille). Suivant Ballo, lorsqu'on distille l'acide camphorique ou même le camphorate d'ammonium avec du chlorure de zinc, on recueille surtout un carbure $C^{16}H^{14}$, le *campholène* ou *tétrahydro-isoxylol*, accompagné d'une petite quantité d'un camphotérébène, ayant pour formule $C^{40}H^{32}$.

L'acide camphorique se dissout sans altération à froid dans les acides nitrique et sulfurique ; chauffé avec ce dernier, il dégage de l'oxyde de carbone et il y a formation d'acide sulfocamphorique, $C^{18}H^{16}S^{2}O^{12}$; par une ébullition prolongée avec l'acide nitrique fumant, on obtient de l'acide camphoronique, $C^{18}H^{12}O^{10}$.

Lorsqu'on chauffe vers 170 degrés, en quantité équimoléculaire et en présence de l'eau, l'acide camphorique et le brome, il se fait un produit d'addition qui se dissocie lentement à l'air et qui paraît répondre à la formule $C^{20}H^{16}O^{8}Br^{2}$; mais à l'abri de l'eau, on obtient l'anhydride bromocamphorique, $C^{20}H^{13}BrO^{6}$ (Wreden). L'amalgame de sodium est sans action sur l'acide camphorique (Meyer).

Fondu avec la potasse caustique, l'acide camphorique fournit de l'acide buty-

rique, de l'acide pimélique et un acide répondant à la formule $C^{20}H^{16}O^{10}$ (Grabowski et Hlasiwetz). Avec la chaux sodée, à basse température, on observe la formation d'anhydride camphorique; en chauffant davantage, il se dégage de l'acide carbonique, et de la phorone, $C^{18}H^{14}O^2$, passe à la distillation. Gerhardt et Liès ont d'ailleurs démontré que le camphorate de calcium se dédouble, à la distillation sèche, en phorone et en carbonate de chaux; dans les mêmes conditions, le camphorate de plomb donne de l'anhydride camphorique et un peu de phorone (Boucsein), tandis que le sel de cuivre fournit, en outre, un carbure d'hydrogène bouillant à 105 degrés (Moitessier).

Les atomistes ne sont pas d'accord sur la formule rationnelle qu'il convient d'attribuer à l'acide camphorique. Voici celles qui ont été proposées :

Kékulé............ $C^{10}H^{16}O^4 = C^3H^7.CH\left\langle\begin{matrix} CO^2H\ CO^2H \\ CH^2 - CH \end{matrix}\right\rangle C.CH^3.$

Ballo............. $C^{10}H^{16}O^4 = \begin{matrix} & CO^2H & . & CO^2H \\ & | & & | \\ CH^3. & C & - & C.C^3H^7 \\ & | & & | \\ & C^2H & - & CH^2. \end{matrix}$

Kachler........... $C^{10}H^{16}O^4 = CH^2\left\langle\begin{matrix} CH(C^2H^4.CO^2H).CH.CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2. \end{matrix}\right.$

Wreden........... $C^{10}H^{16}O^4 = C^6H^2\left\langle\begin{matrix} C^2H^5 \\ (CO^2H)^2. \end{matrix}\right.$

Cette dernière formule fait de l'acide camphorique un acide tétrahydroéthylbenzoldicarbonique.

Quoi qu'il en soit, l'acide camphorique est un acide très stable, qui se comporte comme un acide bibasique énergique. Suivant Bertagnini, il traverse l'économie sans éprouver d'altération et on le retrouve dans les urines. Enfin, Berthelot a trouvé que le premier équivalent d'alcali dégage un peu plus de chaleur que le second :

$C^{20}H^{16}O^8$ (1 éq. = 40 lit.)	+ NaO (1 éq. = 4 lit.) à 17°,7.....	+ 13Cal,57
—	+ 2e NaO........................	+ 12Cal,70
—	+ 3e NaO........................	+ 0Cal,47

Gal et Werner ont donné des valeurs très rapprochées des précédentes pour la chaleur de neutralisation:

$C^{20}H^{16}O^8$ (40 lit.)	+ 1re NaO (5 lit.) vers 10 degrés..........	+ 13Cal,828
—	+ 2e (NaO)................................	+ 13Cal,253
—	+ 3e (NaO)................................	zéro.
		T = 27Cal,081

L'acide camphorique est donc un acide à fonction simple : c'est un acide bibasique, sans fonction phénolique.

Toutefois, pour Friedel, l'acide camphorique peut être considéré comme un acide-alcool ayant son oxhydryle dans le voisinage d'un groupe carbonyle, qui lui imprime les caractères d'un oxhydryle acide. En effet, il a obtenu deux

éthers monoéthyliques différents, l'un par l'éthérification directe de l'acide, en présence de l'alcool et de l'acide chlorhydrique; l'autre, en saponifiant l'éther diéthylique par la potasse alcoolique, éther diéthylique qui avait été préparé au moyen du camphorate d'argent et de l'éther éthyliodhydrique. D'ailleurs, le chlorure de camphoryle ne se comporte pas exactement comme le chlorure d'un acide bibasique proprement dit : il donne par l'action de l'eau ou de l'alcool des produits qui renferment encore du chlore.

CAMPHORATES.

Les camphorates ont été étudiés par Brandes, Kemper, Malaguti.

Neutralisé par la soude, l'acide camphorique dégage les quantités de chaleur suivantes :

$C^{20}H^{16}O^8$ (40 lit.)	1re NaO (5 lit.)	....	$+ 13^{Cal},828$ (vers 10 degrés).
—	2e NaO —	....	$+ 13^{Cal},253$
—	3e NaO —	....	zéro.
			$S = + 27^{Cal},081$

Le *camphorate neutre d'ammonium*, $C^{20}H^{14}(AzH^4)^2O^8$, se prépare en exposant l'acide camphorique à un courant de gaz ammoniac sec, puis à un courant d'air également sec. Il est très soluble dans l'eau, sans saveur bien prononcée; sa réaction est légèrement acide.

En projetant des cristaux de bicarbonate d'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'acide camphorique, Malaguti a recueilli de petits prismes blancs, acides, solubles, fondant un peu au-dessus de 100 degrés, paraissant avoir pour composition :

$$C^{20}H^{15}(AzH^4)O^8 + 3H^2O^2.$$

Le *camphorate neutre de potassium*, $C^{20}H^{14}K^2O^8$, préparé à l'aide de l'acide hydraté, cristallise en larges paillettes nacrées. En dissolvant l'anhydride dans la potasse, on obtient le même sel en petites aiguilles déliées, groupées en faisceaux, Il est très soluble dans l'eau et même déliquescent (Brandes).

Il est également soluble dans l'alcool. Il paraît exister également un bicamphorate, beaucoup moins soluble dans l'eau (Bucholz).

Le *camphorate neutre de sodium*, $C^{20}H^{14}Na^2O^8$, est en cristaux limpides, confus, légèrement déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *camphorate de lithium*, $C^{20}H^{14}Li^2O^8$, est une poudre soluble dans son poids d'eau (Kemper).

Le *camphorate neutre de baryum*, $C^{20}H^{14}Ba^2O^8 + 5Aq$, cristallise en aiguilles, qui n'exigent que leur poids d'eau pour se dissoudre (K.).

Le *sel acide*, $C^{20}H^{15}BaO^{8} + H^{2}O^{2}$, se dissout dans 120 parties d'eau froide et dans 50 parties d'eau bouillante. Il contient 11,87 pour 100 d'eau de cristallisation (Brandes).

Le *sel de strontium* est en feuillets incolores, plus solubles que le sel barytique.

Le *camphorate neutre de calcium*, $C^{20}H^{14}Ca^{2}O^{8} + 5Aq$, se dissout dans 12 à 15 parties d'eau (K.).

Le *sel acide*, $C^{20}H^{15}CaO^{8}$, cristallise avec sept équivalents d'eau. Il s'obtient en saturant l'acide camphorique par le carbonate de chaux. Il cristallise en prismes rhomboïdaux contenant 37,5 pour 100 d'eau de cristallisation, solubles dans 5 parties d'eau (Brandes, Bucholz).

En faisant bouillir l'anhydride camphorique avec un lait de chaux, Laurent a obtenu par évaporation des pellicules incolores, contenant 20,1 pour 100 de chaux. Le sel, qui ne se dépose que dans une solution très concentrée, est à peine soluble dans l'eau bouillante; après filtration et concentration, on obtient un liquide qui ne dépose rien, mais que l'alcool précipite en aiguilles microscopiques contenant 19,7 pour 100 de chaux.

Suivant Kemper, il existe un sel double, ayant pour formule :

$$C^{20}H^{14}Ca^{2}O^{8} + C^{20}H^{15}CaO^{8} + 4H^{2}O^{2}.$$

Le *camphorate de magnésium*, $C^{20}H^{14}Mg^{2}O^{8} + 15Aq$, cristallise en lamelles, solubles dans 2,5 parties d'eau à 20 degrés, également solubles dans l'alcool. Il paraît exister des hydrates contenant moins d'eau de cristallisation (K.).

Le *camphorate de zinc*, $C^{20}H^{14}Zn^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, pulvérulent.

Le *sel de nickel* est vert clair, peu soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{20}H^{14}Cu^{2}O^{8}$(à 100 degrés), obtenu par double décomposition, est sous forme d'un précipité vert clair, à peine soluble dans l'eau, donnant avec l'ammoniaque une combinaison cristallisable.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^{14}Pb^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, insoluble.

Le *sel ferrique* est un précipité volumineux, brun clair, insoluble dans l'eau, qui prend naissance lorsqu'on ajoute un sel ferrique dans un camphorate alcalin.

Le *sel de manganèse* se dépose en paillettes cristallines, fort solubles dans l'eau, lorsqu'on soumet à l'évaporation spontanée une dissolution de carbonate de manganèse dans l'acide camphorique.

Les sels manganeux ne sont pas précipités par les camphorates alcalins.

Le *camphorate d'uranyle* est un précipité jaunâtre.

Les *sels d'étain* et *de plomb* sont des précipités blancs, insolubles dans l'eau; il en est de même du *sel mercureux*.

Le *camphorate d'argent*, $C^{20}H^{14}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, fusible, se colorant à la lumière.

Le *chlorure de camphoryle*, $C^{20}H^{14}Cl^2O^4$, se forme lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant huit à dix heures, une molécule d'acide camphorique avec deux molécules de perchlorure de phosphore.

Liquide jaunâtre, que l'eau décompose lentement à froid, rapidement à l'ébullition. Vers 200 degrés, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il passe une huile épaisse, ayant l'odeur de l'essence de citron (Moitessier).

Anhydride camphorique.

Équiv... $C^{20}H^{14}O^6$.
Atom... $C^{10}H^{14}O^3$.

Il a été obtenu par Bouillon-Lagrange en soumettant l'acide camphorique à la distillation et en faisant cristalliser le produit distillé dans l'alcool. On l'obtient encore : lorsqu'on distille l'acide éthylcamphorique (Gerhardt); dans l'action d'une molécule de perchlorure de phosphore sur l'acide hydraté (Gerhardt et Chiozza), ou en dissolvant ce dernier dans l'acide sulfurique (Walter).

Pour le préparer, Anschütz traite l'acide par l'anhydride acétique.

Il cristallise en beaux prismes rhombiques, fusibles à 216-217 degrés (Montgolfier). Il est neutre, fort peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en longs cristaux, encore plus soluble dans l'éther. Il se sublime avant son point de fusion en belles aiguilles incolores; il distille au-dessus de 270 degrés, sans laisser de résidu. Les cristaux, qui s'électrisent par le frottement, ont pour densité 1,194 à 20°,5; leur solution ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb.

Il ne s'hydrate sensiblement dans l'eau qu'après une longue ébullition (Laurent); mais la transformation est rapide en présence des alcalis. L'ammoniaque aqueuse ou alcoolique le convertit en camphoramate d'ammonium. Chauffé avec de l'aniline, il donne du phénylcamphoramate d'aniline et du phénylcamphorimide; à chaud, l'acide sulfurique concentré dégage de l'oxyde de carbone et il y a formation d'acide sulfocamphorique.

Traité par le peroxyde de baryum, il donne un peroxyde, ayant pour formule $C^{20}H^{14}O^8$ (Brodie), qu'on obtient à l'état de sel barytique. Kingzett admet que le produit formé au contact du peroxyde de baryum et de l'eau contient les éléments du camphorate de baryum et du peroxyde d'hydrogène.

Anhydride bromocamphorique.

Équiv... $C^{20}H^{13}BrO^6$.
Atom... $C^{10}H^{13}BrO^3$.

Wreden le prépare en chauffant pendant trois heures, à 130-140 degrés, 12 grammes d'anhydride avec 18 grammes de brome sec; on lave à l'éther le produit de la réaction et on le fait cristalliser dans le chloroforme.

Il cristallise en gros prismes, appartenant au système triclinique (Grünling),

fusibles à 215 degrés. Bouilli avec de l'eau, il se transforme en longs cristaux plumeux, fusibles à 201 degrés, sublimables un peu au-dessus de 100 degrés, ayant pour formule $C^{20}H^{14}O^{8}$: c'est l'anhydride de l'acide β-oxycamphorique.

II. — Acide camphorique gauche de Chautard.

Il a été découvert en 1853 par Chautard en oxydant par l'acide azotique le camphre de matricaire (*Matricaria parthenium* Lin.). Il possède les mêmes propriétés générales que l'acide ordinaire, à cela près qu'il dévie à gauche le plan de polarisation, rigoureusement de la même quantité que son isomère ; en un mot, il est à ce dernier ce que l'acide tartrique gauche est à l'acide tartrique droit.

III. — Acide paracamphorique.

Il a été obtenu par Chautard en combinant des poids égaux d'acides camphorique droit et gauche. Il est inactif par compensation et dédoublable en ses deux générateurs. Il cristallise difficilement et sa solubilité est plus faible que celle de ses isomères. 1 partie se dissout dans 100 parties d'eau ; 100 parties d'éther en prennent 28 parties ; 100 parties d'alcool, 33 parties.

Le *sel de baryum* est en aiguilles prismatiques, solubles dans 10 parties d'eau.

IV. — Acide camphorique inactif de Wreden.

Syn. — *Acide mésocamphorique.*

L'acide camphorique inactif de Wreden ou mésocamphorique a été obtenu en soumettant l'acide ordinaire à l'action des hydracides. On chauffe à 150-160 degrés 5 grammes d'acide avec 30 centimètres cubes d'acide iodhydrique d'une densité de 1,6, ou avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 140 degrés. L'acide sulfurique agit de la même manière, mais il y a en même temps production d'acide sulfocamphorique (Kachler).

Suivant Jungfleisch, les acides camphoriques droit et gauche, chauffés avec de l'eau, en vase clos, perdent leur pouvoir rotatoire. Il se fait un mélange de deux acides optiquement inactifs : l'un est inactif par compensation et dédoublable en deux acides actifs, c'est l'acide paracamphorique ; l'autre est l'acide mésocamphorique ; celui-ci prédomine vers 180 degrés, tandis que celui-là est plus abondant vers 280 degrés.

Dans les deux cas, les acides droit et gauche, disparaissent peu à peu, puis complètement, et il s'établit un équilibre entre les deux acides inactifs.

L'acide camphorique de Wreden cristallise en aiguilles fusibles à 113 degrés ; il se fige par le refroidissement en une masse vitrée. A une température plus

élevée, il perd de l'eau et se convertit en anhydride, mais plus difficilement que l'acide ordinaire. La solution dans l'alcool et dans l'éther le laisse déposer sous forme d'un liquide huileux, qui se concrète au bout de quelque temps. Il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique; mais, par une action prolongée, il y a formation d'acide sulfocamphorique.

Il est plus soluble dans l'eau que ses isomères. Chauffé avec un grand excès d'acide iodhydrique, il donne les carbures $C^{16}H^{14}$, $C^{16}H^{16}$ et $C^{16}H^{18}$. L'acide chlorhydrique concentré fournit à 200 degrés le carbure $C^{16}H^{14}$ (Wreden).

Les sels sont peu caractéristiques.

Le *sel d'ammonium* est une masse amorphe, transparente.

Le *sel de calcium* cristallise en lamelles, qui retiennent de l'eau de cristallisation.

V. — Acide isocamphorique.

Suivant Freidel, l'acide inactif de Wreden fond sous l'eau; simplement desséché dans l'air sec, il fond au voisinage de 113 degrés; mais, après une dessiccation à l'étuve, le point de fusion s'élève constamment, depuis 130 jusqu'à 150 degrés et même au-dessus. En faisant alors cristalliser ce produit à point de fusion élevé, il se sépare d'abord de petits cristaux durs, brillants, qu'on obtient purs après deux ou trois cristallisations : c'est l'acide isocamphorique; on obtient ensuite de l'acide camphorique droit.

L'acide isocamphorique est dimorphe. Il peut se déposer en petits octaèdres à base carrée ou en longs prismes, paraissant formés de chapelets d'octaèdres, toujours terminés par les faces de l'octaèdre. Par cristallisation lente, on obtient parfois des lames rectangulaires, appartenant au type orthorhombique, lames peu stables qui se transforment au contact de l'eau mère en octaèdres groupés; dissoutes à chaud, elles fournissent par refroidissement les octaèdres ou les aiguilles quadratiques.

L'acide isocamphorique fond à 172°,5. Il est moins soluble que l'acide droit, car 100 parties d'eau à 150 degrés, n'en prennent que 38 grammes. Il dévie à gauche de la même quantité que l'acide droit; en solution alcoolique, on a :

$$[\alpha]_D = -46 \text{ degrés.}$$

Sauf le pouvoir rotatoire, ses propriétés physiques ne concordent pas avec celles de l'acide camphorique gauche de Chautard. D'ailleurs, en dissolvant dans l'eau poids égaux d'acide isocamphorique et d'acide droit ordinaire, il se dépose par concentration ou par refroidissement un corps ayant les caractères de l'acide de Wreden.

Il résulte de ce qui précède que l'acide mésocamphorique est formé par l'union à poids égaux d'acide camphorique droit et d'acide isocamphorique; à côté des racémiques proprement dits de Pasteur, formés par l'union de deux acides concordant dans toutes leurs propriétés et de pou-

voirs rotatoires opposés, il existe d'autres racémiques formés par l'union plus facile à rompre de deux acides de propriétés différentes, de pouvoirs rotatoires égaux et opposés.

Anhydride isocamphorique.

Comme l'acide camphorique droit, l'acide isocamphorique fournit un anhydride lorsqu'on le chauffe au-dessus de son point de fusion : il finit par bouillonner, dégage de l'eau et passe sans autre altération vers 305 degrés. Ce produit distillé cristallise dans l'alcool en longues aiguilles soyeuses; à l'évaporation lente, il donne des cristaux prismatiques qui paraissent appartenir au type orthorhombique.

Il fond à 221 degrés; il n'exerce aucune action sensible sur la lumière polarisée. Chauffé avec une lessive de potasse, il se transforme en acide droit, fusible à 188 degrés. D'ailleurs, l'anhydride, dérivé de l'acide droit, possède les mêmes propriétés et la même forme cristalline.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES CAMPHORIQUES.

Anschütz. — Action de l'anhydride acétique sur l'acide camphorique. *Soc. chim.*, XXX, 542.

Ballo. — Action des agents déshydratants sur l'acide camphorique et ses amides. *Soc. chim.*, XXXII, 585.

Bertagnini. — Ingestion de l'acide camphorique dans l'économie. *Ann. chim. et phys.*, XLVII, 178.

Berthelot. — Action de l'acide camphorique sur la glycérine. *Ann. chim. et phys.* [3], XLI, 294.

— Action de l'acide iodhydrique sur l'acide camphorique. *Soc. chim.*, XI, 105, 113. Chaleur de neutralisation, *ibid.*, XLV, 70.

Biot. — Pouvoir rotatoire. *Ann. chim. et phys.*, XXXVI, 313.

Bouchardat. — Action de la lumière polarisée sur l'acide camphorique. *Compt. rend.*, XXVIII, 319.

Boucsein. — Oxydation de l'acide camphorique. *Jahresb. der Chem.*, 470 (1855).

Bouillon-Lagrange. — Anhydride camphorique. *Ann. chim. et phys.*, XXIII (1799); XXVII, 19, 221; XXVIII, 11.

Bourgoin. — Électrolyse et solubilité de l'acide camphorique. *Journ. pharm. et chim.* [3], VIII, 170, 171.

Brandes. — Propriétés de l'acide camphorique. *Berzelius*, IV, 193; *Jahresb. für Chem.*, 270 (1862).

Brodie. — Peroxydes des acides organiques. *Soc. chim.*, I, 45; *Ann. chim. et phys.*, LXIX, 503.

Bucholz. — *Journ. für Chem. und Phys.-Gehlen.*, IX, 332; *Ann. chim.*, LXXXIV, 301.

Chautard. — Acide camphorique gauche. *Compt. rend.*, XXXVII, 166 (1853); *Journ. pharm. et chim.*, XXIV, 168.

Fittig et Tollens. — Point de fusion de l'acide camphorique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIX, 372; *Soc. chim.*, II, 457.

Friedel. — Constitution de l'acide camphorique. *Soc. chim.*, L, 132.

— Acide isocamphorique. *Compt. rend.*, CVIII, 978 (1889).

Gal et Werner. — Chaleur de neutralisation. *Soc. chim.*, I, 45.

Gerhardt. — *Traité de chimie organique*, II, 698.

Gerhardt et Chiozza. — Recherches sur les amides. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVI, 129.

Gerhardt et Laurent. — Anhydride camphorique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIV, 191.

Gerhardt et Liès. — Distillation du camphorate de chaux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXII, 263.

GILLE. — Déshydratation de l'acide camphorique. *Gmelins' Handbuch der Chemie* [1], VII, 411.
GRABOWSKI et HLASIWETZ. — Décomposition de l'acide camphorique par la potasse en fusion. *Soc. chim.*, X, 289.
GRÜNLING. — Cristallographie. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXVII, 3.
JUNGFLEISCH. — Action de l'eau sur l'acide camphorique. *Soc. chim.*, XIX, 290, 530.
— Dédoublement de l'acide paracamphorique. *Soc. chim.*, XLI, 215, 226.
KACHLER. — Nouvelles combinaisons camphoriques. *Soc. chim.*, XV, 279.
KANONIKOW. — Propriétés physiques. *Journ. für prakt. Chem.* [2], XXXI, 349.
KEMPER. — Camphorates. *Jahresb. der Chem.*, 270 (1862); 402 (1864).
KINGZETT. — Sur le peroxyde de camphoryle. *Journ. of the chem. Soc. of London*, XLV, 93.
KOSEGARTEN. — Dissertation *de camphora et partibus, quæ ea constituant*. Gœtting (1785).
LAURENT. — Sur l'acide camphorique. *Ann. chim. et phys.*, LXI, 207; LXIII, 207; LXIV, 151; LXXV, 212; *Compt. rend. des trav. de ch.*, 141 (1845).
LIEBIG. — Sur la composition de l'acide camphorique. *Ann. chim. et phys.*, XLVII, 95.
LOIR. — Acide camphométhylique. *Ann. chim. et phys.*, XXXVII, 196; XXXVIII, 483.
MALAGUTI. — Anhydride camphorique. *Ann. chim. et phys.*, LXIII, 207.
MAISSEN. — Préparation de l'acide camphorique. *Jahresb. der Chem.*, 880 (1880).
MENSCHUTKIN. — Éthérification avec l'alcool isobutylique. *Journ. der russischen Chem. Gesell.*, XIII, 529.
MEYER. — Action de l'hydrogène naissant. *Deuts. chem. Gesell.*, III, 118.
MOITESSIER. — Chlorure de camphoryle. *Rép. de chim. pure*, III, 330 (1861).
MONTGOLFIER. — Acide sulfocamphorique. *Soc. chim.*, XVIII, 215. Oxydation du camphre, *ibid.*, XXX, 194; *Ann. chim. et phys.* [5], XIV, 77.
MONOYER. — Action de l'acide nitrique sur le camphre. *Bull. Soc. chim.*, 578 (1863).
SCHLEBURSCH. — Sur quelques composés camphoriques, XIV, 417.
SCHRÖDER. — Densités des acides organiques. *Deuts. chem. Gessell.*, XIII, 1072.
SCHWANERT. — Action de l'acide azotique sur le camphre. *Soc. chim.*, II, 52.
WALTER. — Action de l'acide sulfurique. *Ann. chim. et phys.*, IX, 1771 (1843).
WREDEN. — Dérivés de l'acide camphorique, *Ann. chim. et phys.*, XV, 277; XVI, 154.
— Acide mésocamphorique, *Ann. chim. et phys.*, VII, 128. Hexahydrisoxylène, *ibid.*, XV, 278; XXI, 320.
ZEPHAROWICH. — Cristallisation de l'acide camphorique. *Jahresb. der Chem.*, 640 (1877).

II

ACIDE CHOLÉCAMPHORIQUE.

SYN. — *Acide choloïdanique.*

Il a été obtenu en oxydant par l'acide nitrique l'extrait de bile (Theyer et Schlosser), l'acide choloïdique (Redtenbacher), l'acide cholanique, $C^{40}H^{28}O^{12}$ (Tappeiner), ou encore l'acide cholalique, $C^{48}H^{40}O^{10}$ (Latschinow).

PRÉPARATION.

Pour le préparer, on chauffe à une douce chaleur l'acide cholalique dans de l'acide nitrique qu'on ajoute par petites portions, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, on porte à l'ébullition le liquide d'un jaune pâle et on évapore à siccité au bain-marie. Par un lavage à l'eau, il reste une matière insoluble, qu'on dissout dans l'ammoniaque, le soluté étant ensuite décomposé à l'ébullition par un excès de baryte caustique; on ajoute du carbonate d'ammoniaque, on filtre, on concentre et on sursature par l'acide azotique : il se précipite de l'acide cholécamphorique impur. On le lave à l'eau, puis à l'éther, et on le fait d'abord cristalliser plusieurs fois dans l'alcool faible, puis finale-

ment dans l'acide acétique bouillant, à 25 à 30 pour 100. On peut aussi obtenir la décoloration au moyen du noir lavé ou passer par le sel de plomb, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

PROPRIÉTÉS.

L'acide cholécamphorique cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles capillaires, tellement fines que le liquide se prend par le refroidissement en une sorte de gelée; il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, beaucoup plus dans l'alcool; l'alcool faible, à 25 à 30 pour 100, le dissout encore abondamment et le laisse déposer en lamelles étroites, groupées sphériquement. Sa saveur est amère, comme les principes dont il provient. Chauffé graduellement, il perd 2,9 pour 100 d'eau vers 130 degrés, brunit sans fondre vers 270 degrés et se décompose complètement au voisinage de 300 degrés.

Suivant Latschinow, 1 partie d'acide se dissout dans 6797 parties d'eau à 18 degrés, dans 2771 d'éther pur; dans 301 parties d'alcool à 28 pour 100, dans 39,4 à 44 pour 100, dans 13,2 parties à 61 pour 100, 8,4 parties à 78 pour 100, 10,5 à 99 pour 100. A l'ébullition, 1 partie d'acide exige 554 parties d'eau et 33 parties seulement d'alcool à 28 pour 100. Les solutions alcoolique et acétique dévient à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

Solution alcoolique à 18 degrés...... $[\alpha]_D = +56°,10$.
— acétique à 18 degrés....... $[\alpha]_D = +57°,50$.

Il se dissout dans les acides sulfurique et nitrique. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à dégagement de gaz sulfureux, ou encore avec de l'acide chlorhydrique à 140 degrés, il est déshydraté et transformé en acide cholanique de Tappeiner :

$$2C^{20}H^{16}O^8 = 2H^2O^2 + C^{40}H^{28}O^{12}.$$

Toutefois, une partie de la matière échappe à la transformation. Le résultat est plus net dans l'éthérification de l'acide, soit qu'on fasse réagir l'iodure d'éthyle sur le sel de plomb en présence de l'alcool, soit qu'on sature simplement de gaz chlorhydrique une solution alcoolique : on n'obtient pas l'éther cholécamphorique, mais un mélange d'éther cholanique, d'acide cholanique libre et d'acide tétréthylcholanique. L'éther cholanique est d'ailleurs aisément saponifié à l'ébullition par la potasse alcoolique.

SELS.

L'acide cholécamphorique donne des sels difficilement cristallisables; la plupart sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel d'ammonium* est peu stable, car sa solution aqueuse perd la plus

grande partie de son ammoniaque par concentration au bain-marie; la solution alcoolique est précipitée par l'éther.

Le *sel sodique* s'obtient sous forme gélatineuse lorsqu'on additionne de soude une solution alcoolique de l'acide.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{20}H^{14}K^2O^8$, est sous forme d'une masse amorphe, emplastique.

Le *sel acide* se précipite en aiguilles très fines, groupées en étoiles lorsqu'on ajoute de l'acétate à une solution aqueuse de ce sel. Il paraît répondre à la formule :

$$C^{20}H^{15}KO^8 + 2H^2O^2.$$

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{14}Ba^2O^8 + 4\,H^2O^2$ ou $5H^2O^2$, s'obtient en saturant l'acide par de l'eau de baryte ; on concentre ou on précipite par l'alcool. Il est cristallin, très soluble dans l'eau ; ses aiguilles microscopiques, hexagonales, réunies en faisceaux, perdent trois molécules d'eau dans l'air sec, et le reste à 130 degrés.

Le *sel calcique*, $C^{20}H^{14}O^8Ca^2 + 2\,H^2O^2$, est une masse gommeuse, fort soluble ; la liqueur aqueuse donne avec l'alcool un précipité volumineux, non cristallin.

Le *sel de magnésium* est déliquescent, difficilement cristallisable.

Le *sel de cuivre* est un précipité fin, bleu vert, dont la composition paraît varier suivant le mode de préparation.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^{14}Pb^2O^8 + 3\,H^2O^2$, est un précipité blanc, amorphe, devenant anhydre à 130 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{14}Ag^2O^8$, est blanc, amorphe, légèrement soluble dans l'eau.

T. Clève n'a pu confirmer tous les résultats annoncés par Latschinow. Pour lui, l'acide cholanique aurait pour formule $C^{48}H^{36}O^{14}$ et ne saurait être l'anhydride de l'acide cholécamphorique. En l'oxydant par l'acide nitrique, on obtiendrait un acide moins soluble que l'acide choloïdanique, l'acide pseudocholoïdanique, $C^{32}H^{24}O^{14}$, donnant un sel d'argent cristallisé en aiguilles microscopiques.

BIBLIOGRAPHIE

Clève. — Sur l'acide choloïdanique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 133.
Kutcherow. — Oxydation de l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XXXIV, 61.
Latschinow. — Oxydation de l'acide cholalique. *Soc. chim.*, XXXIII, 164; XXXIV, 58; XXXV, 106, 305.
Redtembacher. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, LVII, 145.
Schlosser et Theyer. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, L, 243 (1844).
Tappeiner. — Action du chromate de potassium et de l'acide sulfurique sur l'acide cholalique. *Soc. chim*, XXXII, 347; XXXIV, 60.

VII

ACIDE OXYCAMPHOCARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{18}O^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{18}O^{4}$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS. — SELS.

Il a été préparé synthétiquement par Haller en faisant bouillir pendant quatre à cinq heures le camphre cyané, $C^{20}H^{15}CyO^{2}$, avec une lessive alcaline :

$$C^{20}H^{15}(C^{2}Az)O^{2} + 3H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{22}H^{16}O^{8}.$$

On précipite la solution par l'acide sulfurique étendu, on lave le précipité, on le sèche et on le fait cristalliser dans l'éther.

Il cristallise dans l'éther en petits mamelons fusibles à 160 degrés, mais susceptibles de se sublimer en longues aiguilles vers 130 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, la benzine, le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_{D} = +59°,18.$$

Le *sel de potassium*, $C^{22}H^{16}K^{2}O^{8}$, se dépose dans l'alcool sous forme d'une masse résinoïde, anhydre à 100 degrés.

Le *sel sodique*, $C^{22}H^{16}Na^{2}O^{8}$ (à 100 degrés), cristallise dans l'alcool en tablettes.

Le *sel de calcium*, $C^{22}H^{16}Ca^{2}O^{8} + 6H^{2}O^{2}$, cristallise en petits prismes, plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude; il est insoluble dans l'alcool.

Le *sel de zinc*, $C^{22}H^{16}Zn^{2}O^{8}$ (à 110 degrés), est en aiguilles microscopiques, beaucoup plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de plomb*, $C^{22}H^{16}Pb^{2}O^{8}$ (à 110 degrés), est une masse amorphe, pulvérulente, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de cuivre*, $C^{22}H^{16}Cu^{2}O^{8}$ (à 115 degrés), est un précipité brun, pulvérulent (Haller, *Dissert.*, Nancy, 1879, in *Soc. Mun.*, XXXII, 421).

CHAPITRE III

TROISIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^8$.

I

ACIDE ACÉTYLENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^8H^2O^8 + 2H^2O^2$.
Atom... $C^4H^2O^4 + 2H^2O = CO^2H.C : C.CO^2H + 2H^2O$.

PRÉPARATION.

Il a été découvert, en 1877, par Bandrowski, en enlevant par la potasse alcoolique, deux molécules d'acide bromhydrique à l'acide dibromosuccinique ou à l'acide isodibromosuccinique :

$$C^8H^4Br^2O^8 = 2HBr + C^8H^2O^8.$$

Pour le préparer, on ajoute une quantité calculée de potasse alcoolique (quatre molécules) dans une solution alcoolique froide de 50 grammes d'acide dibromosuccinique. La réaction est toujours très vive, surtout avec l'acide isodibromosuccinique; aussi convient-il de verser la solution alcaline par petites portions; on chauffe ensuite pendant une heure au bain-marie. Après refroidissement, on filtre le liquide, qui doit être légèrement alcalin, on lave le précipité blanc formé à l'alcool froid et on le sèche à l'air. Si l'opération est bien conduite, le liquide alcoolique filtré ne laisse, à l'évaporation, qu'un faible résidu cristallin, qui est le sel potassique de l'acide bromomaléique, $C^8H^3BrO^8$, fusible à 135 degrés.

Le précipité, insoluble dans l'alcool, renferme le sel potassique de l'acide cherché, mélangé à du carbonate et à du bromure de potassium; on le dissout dans la moindre quantité d'eau possible et on traite la solution filtrée par l'acide sulfurique étendu, jusqu'à réaction de tropéoline. Par le repos, la solution se prend en une bouillie cristalline, qu'un excès d'acide à 40 pour 100 redissout. Agitée avec quinze et vingt fois son volume d'éther, elle cède à ce dernier un acide qui cristallise, par évaporation, en longs cristaux déliés. C'est l'acide acétylène-dicarbonique, qui est le même avec les deux acides dibromosucciniques (Baeyer).

PROPRIÉTÉS. — SELS.

L'acide acétylendicarbonique cristallise en longs prismes, qui sont déliquescents, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il retient deux molécules

d'eau, qu'il perd sous la cloche sulfurique; il cristallise alors dans l'éther pur en tablettes épaisses, à quatre pans. Il se décompose lentement au-dessus de 100 degrés, fond à 175 degrés et se décompose brusquement vers 180 degrés, en dégageant beaucoup de gaz carbonique. L'amalgame de sodium le convertit en acide succinique ordinaire :

$$C^8H^2O^8 + 2H^2 = C^8H^6O^8.$$

Il se combine aux hydracides pour engendrer les acides chloro, bromo et iodofumarique; avec le brome, il fournit l'acide dibromofumarique, $C^8H^2Br^2O^8$. C'est un acide incomplet, bibasique, dont les sels se dédoublent aisément en acide carbonique et en acide propargylique :

$$C^8H^2O^8 = C^2O^4 + C^6H^2O^4.$$

La décomposition est facile, car l'eau bouillante suffit pour l'effectuer.

L'*acétylendicarbonate de potassium*, C^8HKO^8, est en petits cristaux brillants, peu solubles dans l'eau.

Le *sel sodique*, $C^8Na^2O^8 + 7\,Aq$, se précipite en aiguilles soyeuses, lorsqu'on verse de l'alcool dans une solution de l'acide, neutralisée par le carbonate sodique.

Le *sel de zinc* est hydraté et paraît répondre à la formule $C^8Zn^2O^8 + Aq$. A l'évaporation lente, sa solution l'abandonne en cristaux bien formés, efflorescents.

Le *sel de plomb*, $C^8Pb^2O^8 + H^2O^2$, est sous forme de petits cristaux nacrés, insolubles dans l'eau, altérables à 100 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^8Cu^2O^8 + 3\,H^2O^2$, est en lamelles bleues, peu solubles dans l'eau froide, peu stables, car elles s'altèrent lentement à la température ordinaire.

Le *sel d'argent* se prépare en ajoutant du nitrate d'argent dans une solution étendue de l'acide libre. Il se forme, dans ces conditions, un précipité blanc, cristallin, qui se colore rapidement à l'air, même en dehors de la lumière, et qui détone violemment à chaud.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^8H^2O^8)$, en atomes :

$$C^6H^6O^4 = C^4O^4(C^2H^5)^2,$$

est sous forme d'un liquide huileux, aromatique (B.).

BIBLIOGRAPHIE

BAEYER. — Sur les combinaisons polyacétyléniques : acide acétylène-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLV, 751.
BANDROWSKI. — Sur l'acide acétylène-dicarbonique. *Soc. chim.*, XXIX, 123; XXXIV, 239.

II

ACIDES $C^{10}H^4O^8$.

I

ACIDE ACONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^4O^8$.

Atom... $C^5H^4O^4 = CO^2H.C\langle {CH.O \atop CH^2.CO} = CO^2H.C\langle {CH^2.O \atop CH.CO}$ (?).

PRÉPARATION.

Il a été obtenu, en 1862, par Kékulé, en faisant bouillir l'acide itadibromopyrotartrique avec une lessive de soude en excès; par Beer, en faisant simplement bouillir l'acide pendant deux heures dans 10 parties d'eau :

$$C^{10}H^6Br^2O^8 = 2HBr + C^{10}H^4O^8.$$

Il se forme encore, suivant Swarts, lorsqu'on attaque l'acide bromitaconique par la soude :

$$C^{10}H^5BrO^8 + NaHO^2 = NaBr + H^2O^2 + C^{10}H^4O^8.$$

Pour le préparer, on ajoute 10,75 de soude pure dans une dissolution étendue, contenant 29 parties d'acide itadibromopyrotartrique ; on porte à l'ébullition, puis on ajoute, par petites portions, 5,5 de soude, de manière à ne pas dépasser le point de saturation. Par concentration, il se dépose de l'aconate de sodium, qu'on décompose par l'acide sulfurique. On enlève l'acide libre au moyen de l'éther (Meilly).

PROPRIÉTÉS. — SELS.

L'acide aconique cristallise dans l'eau en prismes rhombiques ; dans l'éther en lamelles caractéristiques, non sublimables, fusibles à 164 degrés (M.) ; il se dissout dans 5,61 parties d'eau à 15 degrés (S.).

L'hydrogène naissant le convertit en acide itaconique, tandis qu'il ne paraît pas susceptible de s'unir directement au brome (M.); avec les acides chlorhydrique et bromhydrique, on obtient les acides chloro et bromitaconiques. Bouilli avec de l'eau, il s'altère et fournit finalement un acide huileux, incristallisable; par une ébullition prolongée avec l'eau de baryte, il se dédouble en acides formique et succinique :

$$C^{10}H^4O^8 + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^8H^6O^8.$$

Tandis que ces acides restent en dissolution à l'état de sels barytiques, il se fait un abondant précipité jaune, floconneux; ce dernier, additionné d'acide sulfurique, puis agité avec l'éther, donne, par évaporation, un acide oléagineux dont les sels de baryum et d'argent sont amorphes. Ce corps paraît être un acide oxytaconique, $C^{10}H^{6}O^{10}$, de telle sorte que le dédoublement de l'acide itaconique serait précédé d'une fixation d'eau. On sait que l'acide muconique se comporte d'une manière analogue, et se dédouble en acides acétique et succinique (Delbrück).

D'après son mode de formation, l'acide aconique devrait être bibasique, mais il ne fournit avec les bases que des sels monobasiques, lesquels présentent encore une réaction acide, à la manière de l'acide muconique, qui est monobasique.

L'*aconate de sodium*, $C^{10}H^{3}NaO^{8} + 3H^{2}O^{2}$, est en cristaux aplatis, brillants, très solubles, s'effleurissant sous la cloche sulfurique, appartenant au système triclinique (Fock).

L'*aconate de baryum*, $C^{10}H^{3}BaO^{8} + 3\,Aq$, cristallise, dans l'alcool bouillant, en fines aiguilles; il est très soluble dans l'eau. Il perd son eau de cristallisation à 150 degrés.

Le *sel de zinc*, $C^{10}H^{3}ZnO^{8} + 4H^{2}O^{2}$, est en cristaux volumineux, brillants, fondant vers 100 degrés, en se déshydratant.

Le *sel de cuivre*, $C^{10}H^{3}CuO^{8} + 2H^{2}O^{2}$, est en prismes brillants, bleus, perdant difficilement leur eau de cristallisation.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^{3}AgO^{8}$, est sous forme de lamelles brillantes, peu solubles.

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}(C^{10}H^{4}O^{8})$, en atomes :

$$C^{6}H^{6}O^{4} = C^{5}H^{3}O^{4}(CH^{3}),$$

se prépare en traitant le sel précédent par l'iodure de méthyle, à une température de 100 degrés. Il cristallise dans l'éther en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau, à réaction acide, fusibles à 85 degrés, facilement saponifiables par la baryte.

Le *dérivé acétylé* n'a pu être obtenu.

II

ACIDE DE BOURGOIN.

Équiv... $C^{10}H^{4}O^{8}$.
Atom... $C^{5}H^{4}O^{4}$.

PRÉPARATION.

Lorsqu'on sature à demi, par la potasse caustique, une solution étendue d'acide bromocitraconique, en vue d'obtenir le bromocitrate acide de potas-

sium, il se dépose, par une évaporation lente, de beaux cristaux cubiques, constitués par du bromure de potassium pur. Le liquide qui les baigne est repris par l'éther, afin d'éliminer les dernières traces de brome. A l'évaporation, l'éther laisse un liquide sirupeux, incolore, qu'on n'a pu amener à l'état cristallin; abandonné sous la cloche sulfurique, il prend une consistance épaisse, à la manière d'une térébenthine. Sa saveur est acide, peu agréable, rappelant celle de son générateur, l'acide citraconique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les sels alcalins, en dissolution dans l'eau, donnent, par le nitrate d'argent, un précipité blanc, volumineux, anhydre, ayant pour formule $C^{10}H^{2}Ag^{2}O^{8}$ (Bourgoin).

Cet acide, qui est bibasique d'après l'analyse de son sel d'argent, paraît se former également lorsqu'on évapore, à basse température, une solution étendue d'acide bromocitraconique; car cette dernière, après avoir séjourné longtemps sous la cloche sulfurique, prend une teinte jaune et renferme de l'acide bromhydrique libre; mais, dans ces conditions, la décomposition est toujours incomplète.

Pour obtenir les résultats précédents, il faut effectuer à froid la concentration du bromocitraconate de potassium; à chaud, il se dégage de l'acide carbonique et on obtient finalement des cristaux fusibles à 63 degrés, ayant la composition et les propriétés de l'acide bromocitraconique de Kékulé :

$$C^{10}H^{5}BrO^{8} = C^{2}O^{4} + C^{8}H^{5}BrO^{4}.$$

Cet acide bromé est donc le plus stable de tous les dérivés de l'acide dibromopyrotartrique, puisqu'il tend constamment à se former, soit qu'on suive la méthode de Kékulé ou celle de Cahours, soit qu'on traite, à chaud, une solution d'acide bromocitraconique par l'oxyde d'argent.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{10}H^{4}O^{8}$.

BEER. — Sur les acides itamalique, paraconique et aconique. *Soc. chim.*, XL, 125.

BOURGOIN. — Acide bromocitraconique. *Soc. chim.*, XXXI, 251.

— Sur l'élimination du brome de l'acide bromocitraconique et sur un nouvel acide organique. *Soc. chim.*, XXXII, 388.

FOCK. — Cristallisation des aconates. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXVI, 94.

KÉKULÉ. — Acide aconique. *Rép. de chim. pure*, IV, 305 (1862).

LIEBERMANN. — Action du brome sur l'acide aconique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXI, 182.

SWARTS. — Action des alcalis sur l'acide bromitaconique. *Jahresb. der Chem.*, 584 (1873).

III

ACIDE MUCONIQUE.

Equiv... $C^{12}H^6O^8$.

Atom... $C^6H^6O^4 = \begin{matrix} O - CH \\ | \quad\quad \| \\ CO \,.\, C.C^2H^4.CO^2H. \end{matrix}$

Bode a donné le nom d'acide muconique à l'acide qu'on obtient lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, l'acide dichloromuconique de Liès-Bodart. C'est l'acide hydromuconique de Limpricht (voy. ce mot).

PRÉPARATION.

Lorsqu'on ajoute une molécule de brome à une solution acétique concentrée, légèrement chaude, d'acide hydromucique, $C^{12}H^8O^8$, on obtient un acide dibromadipique, $C^{12}H^8Br^2O^8$, que l'oxyde d'argent transforme en acide muconique :

$$C^{12}H^8Br^2O^8 = 2\,HBr + C^{12}H^6O^8.$$

Pour le préparer, on ajoute de l'oxyde d'argent à une solution chaude d'acide γ-dibromadipique, tant qu'il se forme du bromure d'argent; on filtre, on précipite l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et on évapore au bain-marie. Il se dépose, par concentration, de grands cristaux incolores, clinorhombiques, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau (Limpricht).

PROPRIÉTÉS.

L'acide muconique fond un peu au-dessus de 100 degrés (1). A une température plus élevée, il y a dégagement d'acide carbonique et l'acide subit une décomposition profonde. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le brome n'agit que très lentement sur sa solution aqueuse. Chauffé avec de l'eau de baryte, il donne les acides carbonique, acétique et succinique, ainsi qu'un acide incristallisable, qui paraît avoir pour formule $C^{10}H^8O^6$, conformément aux équations suivantes :

$$C^{12}H^6O^8 + 2\,H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^8H^6O^8.$$
$$C^{12}H^6O^8 + H^2O^2 = C^2O^4 + C^{10}H^8O^6.$$

L'acide muconique est monobasique.

(1) Dans quelques cas, Limpricht a obtenu des cristaux fusibles à 125 degrés.

Le *sel ammoniacal* ne précipite pas par le sulfate de cuivre. Il donne, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, caséeux, noircissant rapidement à l'air.

Le *sel de sodium* est incristallisable.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^5BaO^8 + 2H^2O^2$, en atomes :

$$Ba(C^6H^5O^4)^2 + 4H^2O^2,$$

est en cristaux mamelonnés, très solubles, retenant encore leur eau de cristallisation à 100 degrés.

ACIDE DICHLOROMUCONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^4Cl^2O^8 + 2H^2O^2$.
Atom... $C^6H^4Cl^2O^4 + 2H^2O$.

Il a été obtenu par Liès-Bodart, en traitant l'acide mucique par le perchlorure de phosphore. Il se fait un chlorure acide, que l'eau dédouble en acides chlorhydrique et dichloromuconique :

$$C^{12}H^{10}O^{16} + 6PhCl^5 = 8HCl + 6PhCl^3O^2 + C^{12}H^2Cl^4O^4.$$
$$C^{12}H^2Cl^4O^4 + 2H^2O^2 = 2HCl + C^{12}H^4Cl^2O^8.$$

On chauffe au bain d'huile, dans une cornue, un mélange formé de 1 partie d'acide mucique pour 6 parties de perchlorure de phosphore; dès la température de 70 degrés, il se fait une vive réaction, qu'on termine à 100 degrés; le contenu de la cornue devient liquide et de l'oxychlorure de phosphore se volatilise. Lorsque la température atteint 120 degrés, on arrête la distillation et on verse le résidu dans beaucoup d'eau : la plus grande partie de l'acide chloré se précipite sous forme d'une poudre blanche, sablonneuse. Cette poudre est neutralisée par le carbonate sodique, puis décolorée par le noir, lavée et précipitée par l'acide chlorhydrique.

L'eau mère est neutralisée par un lait de chaux, filtrée, concentrée par évaporation et additionnée d'acide chlorhydrique, pour précipiter l'acide chloré qu'elle retient encore en dissolution. Le rendement est de 35 pour 100 du poids de l'acide mucique employé.

Bell chauffe lentement un mélange formé d'une molécule de saccharate de potassium sec pour six molécules de perchlorure. Vers 85 degrés, la masse se liquéfie; en l'additionnant de quatre fois son poids d'eau, il se précipite des cristaux qu'on purifie par dissolution dans le carbonate sodique, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisations dans l'alcool.

L'acide chloromuconique cristallise en longues aiguilles brillantes, retenant deux molécules d'eau, qui sont chassées à 100 degrés (de la Motte); au-dessus de cette température, il se sublime sans fondre vers 250 degrés, mais en se décomposant partiellement. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 19 parties d'eau bouillante; il se dissout aisément dans l'alcool, moins bien dans l'éther. Il n'est pas altéré, à l'ébullition, par les eaux de chaux et de baryte. L'amalgame de sodium le transforme en acide hydromuconique, $C^{12}H^8O^8$.

Chauffé en vase clos, à 170-200 degrés, avec de la potasse alcoolique, il perd tout son chlore à l'état de chlorure de potassium, et le résidu donne naissance aux acides acétique et oxalique :

$$C^{12}H^4Cl^2O^8 + 4\,H^2O^2 = 2\,C^4H^4O^4 + 2\,HCl + C^4H^2O^8.$$

L'acide dichloromuconique est un acide bibasique énergique; son soluté, ainsi que la dissolution de son sel ammoniacal, donne un précipité rougeâtre avec le perchlorure de fer; un précipité blanc avec le chlorure d'argent, dernière réaction qui est sensible avec des liqueurs très étendues.

Les sels alcalins sont très solubles.

Le *sel ammoniacal* se prépare en saturant l'acide avec de l'ammoniaque et en évaporant au bain-marie. Il est en cristaux moins solubles que les sels de potasse et de soude.

Les *sels de baryum* et *de calcium* sont assez solubles dans l'eau. Tandis que le premier cristallise en tablettes rectangulaires, le second se dépose sous forme de mamelons.

Le *sel de zinc* s'obtient en versant du sulfate de zinc dans une dissolution moyennement concentrée d'un sel alcalin. Il se fait un précipité dense, formé d'aiguilles microscopiques. Il exige 270 parties d'eau froide pour se dissoudre, et sa solubilité augmente peu avec la température.

En faisant bouillir l'acide libre avec de l'oxyde de zinc, il se forme un sel basique, insoluble.

Le *sel de cuivre* est une poudre cristalline, d'un vert pâle, qu'on obtient au moyen du sulfate de cuivre et d'une solution alcaline.

Le *sel de plomb*, obtenu également par double décomposition, est insoluble dans de l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^2Ag^2Cl^2O^8$, est sous forme d'un précipité insoluble dans l'eau.

Les *sels acides* n'ont pas été obtenus (Bode).

L'éther diéthylique, $2\,C^4H^4(C^{12}H^4Cl^2O^8)$, en atomes :

$$C^{10}H^{12}Cl^2O^4 = C^6H^2Cl^2O^4(C^2H^5)^2,$$

obtenu au moyen du chlorure et de l'alcool, fond à 95-96 degrés (Bell).

Le *chlorure*, $C^{12}H^2Cl^2O^2Cl^2$, se prépare directement en faisant réagir six molécules de perchlorure de phosphore sur une molécule d'acide muconique. Par le refroidissement, il fait un dépôt abondant, qu'on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone, en évitant avec soin l'humidité (Wichelhaus).

BIBLIOGRAPHIE

ADOR. — Produits d'addition de l'acide muconique. *Soc. chim.*, XVI, 305.

BELL. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide saccharique et sur quelques sucres. Thèse inaugurale (Halle, 1878).

BODE. — Sur quelques dérivés de l'acide mucique. *Soc. chim.*, IV, 135.

Hirzel. — Sur l'acide pyromucique. *Soc. chim.*, VII, 190.
Liès-Bodart. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide mucique. *Compt. rend.*, XLIII, 391.
Marquardt. — Dérivés de l'acide muconique. *Soc. chim.*, XIV, 261; *Deuts. chem. Gesell.*, II, 385.
Limpricht. — Sur les acides mucique et pyromucique. *Soc. chim.*, XIX, 458.
Motte (de la). — Action du perchlorure de phosphore et de l'acide iodhydrique sur l'acide saccharique. *Soc. chim.*, XXXIV, 256.
Wichelhaus. — Action du perchlorure de phosphore sur les acides organiques. *Soc. chim.*, V, 375.

IV

ACIDES $C^{14}H^{8}O^{8}$.

I

ACIDE SUCCINYLPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{8}O^{8}$.

Atom... $C^{7}H^{8}O^{4} = CO^{2}.H.\left\{\begin{array}{l}CH^{2}.CO.CH^{2}\\CH.CO.CH^{2}\end{array}\right.$ (?).

Syn. — *Acide quinon-tétrahydrocarbonique.*

L'éther éthylique correspondant a été préparé par Hermann, en chauffant, à 100 degrés, l'éther monoéthylique de l'acide succinylsuccinique.

L'acide libre, obtenu par saponification, est sous forme d'un liquide sirupeux, acide, dont la solution aqueuse se colore en violet par des traces de perchlorure de fer; une plus grande quantité de réactif donne lieu à une coloration d'un brun foncé.

L'*éther éthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{14}H^{8}O^{8})$, en atomes :

$$C^{9}H^{12}O^{4} = C^{9}H^{7}O^{4}.C^{2}H^{5},$$

est un liquide huileux, jaune, soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau, prenant une coloration violette intense sous l'influence du perchlorure de fer.

II

ACIDE CYCLOPIQUE.

Church a donné ce nom à un acide contenu dans un succédané du thé, le *Cyclopia Vogelii*. Il se dépose à l'état d'une poudre jaune, lorsqu'on fait macérer dans l'eau les feuilles desséchées contenues dans un nouet, et qu'on exprime sous l'eau de temps en temps.

Il présente une fluorescence très prononcée, qu'on observe facilement lorsqu'on dissout un acide dans la soude et qu'on regarde la solution au soleil après quelques jours, la fluorescence disparaît.

III

ACIDE PINITANNIQUE.

Retiré du *Pinus sylvestris*, ainsi que des parties vertes du *Thuya occidentalis*, par Kawalier, en 1853 et en 1858.

C'est une poudre jaune rougeâtre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, se décomposant vers 130 degrés. La solution aqueuse se colore en rouge brun par le perchlorure de fer ; elle précipite en jaune par l'acétate de plomb. La solution ammoniacale absorbe l'oxygène de l'air et prend une teinte rouge brun. L'acide sulfurique étendu donne, à chaud, un produit rouge peu soluble.

Cet acide est aussi mal connu que les précédents.

BIBLIOGRAPHIE

Church. — Sur l'acide cyclopique. *Chem. News*, XXII, 2 (1870).
Hermann. — Acide succinylpropionique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXI, 320. Recherches sur le succinate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXXVIII, 296.
Kawalier. — Acide pinitannique. *Jahresb. der Chim.*, 575 (1853) ; 517 (1858).

V

ACIDES $C^{16}H^{10}O^{8}$.

I

ACIDE KÉTOLACTONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{8}$.

Atom... $C^{8}H^{10}O^{4} = \begin{matrix} CH^{3}.C.CO.CO \\ \| \\ CO^{2}HC - C.C^{2}H^{5} \end{matrix}$ (?).

L'éther β-éthylacétosuccinique se décompose, à la distillation, en alcool et en éther kétolactonique :

$$2C^{4}H^{4}(C^{16}H^{12}O^{10}) = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{4}(C^{16}H^{10}O^{8}).$$

L'éther est ensuite saponifié par l'acide chlorhydrique faible.

L'acide libre se dépose de sa solution aqueuse en cristaux fusibles à 180 degrés, peu stables. L'eau de baryte le dédouble à chaud en acide carbo-

nique et en acide lactonique, $C^{14}H^{12}O^{6}$; à froid, l'eau de baryte en excès engendre un acide bibasique ayant pour formule $C^{16}H^{12}O^{10}$.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{9}BaO^{8} + 5\,Aq$, s'obtient en neutralisant l'acide libre par le carbonate de baryum. Il est insoluble dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{9}AgO^{8}$, qu'on obtient par double décomposition au moyen du sel précédent et du nitrate d'argent, en solution concentrée, est sous forme d'une poudre cristalline (Young).

II

ACIDE SUBÉROLIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{8}$.

Atom... $C^{8}H^{10}O^{4} = \begin{matrix} CH^{2}.CH^{2}.C.CO^{2}H \\ \| \\ CH^{2}\ CH^{2}.C.CO^{2}H. \end{matrix}$

Obtenu par Hell et Rempel en faisant bouillir l'acide dibromosubérique avec une solution alcoolique de potasse :

$$C^{16}H^{12}Br^{2}O^{8} = 2\,HBr + C^{16}H^{10}O^{8}.$$

On met l'acide en liberté au moyen de l'acide sulfurique. Il est sous forme d'une poudre qui se sublime à 225-230 degrés, mais en se décomposant partiellement.

Le *sel de magnésium*, $C^{16}H^{8}Mg^{2}O^{8} + 2\,H^{2}O^{2}$, cristallise en larges lamelles, très solubles dans l'eau.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont anhydres et lamelleux.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{8}Ag^{2}O^{8}$, est sous forme d'une masse pulvérulente (H. et R.).

III

ACIDE TÉTRAHYDROPHTALIQUE.

Lorsqu'on chauffe l'acide hydro ou isohydropyromellitique, il se dégage beaucoup d'acide carbonique et il passe un liquide huileux, qui se prend par refroidissement en belles lamelles incolores. Ce corps est l'anhydride tétrahydrophtalique :

$$C^{20}H^{10}O^{16} = 2\,C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{8}O^{6}.$$

Il suffit de le chauffer avec de l'eau pour l'hydrater.

L'acide tétrahydrophtalique cristallise en grosses lamelles qui fondent à 96-100 degrés, en se transformant en anhydride ; il est très soluble dans l'eau.

Traité par l'amalgame de sodium ou par l'acide iodhydrique, il fixe de l'hydrogène et se transforme en *acide hexahydrophtalique*, $C^{16}H^{12}O^8$; avec le brome, en présence de l'eau, on obtient l'*acide bromomalophtalique*, $C^{16}H^{11}BrO^8$. Bouilli avec l'acétate de calcium ou de baryum, il fournit par refroidissement une poudre cristalline.

L'anhydride cristallise dans l'éther en lamelles fusibles à 68 degrés, volatiles sans décomposition à une température plus élevée. Il est très soluble dans l'éther; l'eau le dissout à chaud, et le transforme dans son générateur.

BIBLIOGRAPHIE

Baeyer. — Sur les acides mésohydromellique et tétrahydrophtalique. *Soc. chim.*, XIII, 547.
Fittig. — Recherches sur les acides non saturés. *Soc. chim.*, XL, 122.
Hell et Rempel. — Acide subérolique. *Deuts. chem. Gesell.*, XVIII, 820.
Young. — Acide kétolactonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXVI, 45.

VI

ACIDE DIALLYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{12}O^4 = C^6H^2(C^6H^5)^2O^8$.
Atom... $C^9H^{12}O^4 = (C^3H^5)^2C(CO^2H)^2$.

Il a été préparé synthétiquement par Conrad et Bischoff en faisant réagir sur l'éther diéthylique de l'éther malonique le sodium et l'éther allyliodhydrique.

Il cristallise en longs prismes ou en aiguilles fusibles à 133 degrés. Il perd à chaud de l'acide carbonique et se convertit en acide diallylacétique, $C^{16}H^{12}O^4$, identique avec ceux de Wolff et Reboul. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, moins soluble dans le chloroforme, et surtout dans le sulfure de carbone.

Le *sel de calcium* est très soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{10}Ag^2O^8$, est une poudre cristalline; 100 parties d'eau à 21 degrés en dissolvent 0,258.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{18}H^{12}O^8)$, en atomes :

$$C^{13}H^{20}O^4 = C^9H^{10}O^4(C^2H^5)^2,$$

bout à 240 degrés; sa densité est de 0,996 à 14 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

Bischoff et Conrad. — Sur l'éther malonique comme moyen de synthèse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCIV, 171; *Soc. chim.*, XXXV, 241.

CHAPITRE IV

QUATRIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^8$.

ACIDE DIHYDROPHTALIQUE, $C^{16}H^8O^8$.

Voy. *Acide phtalique*.

CINQUIÈME FAMILLE : ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^8$.

GÉNÉRALITÉS.

En considérant l'acétylène comme le point de départ de la benzine, on peut dire que tous les acides bibasiques qui répondent à cette formule appartiennent à la série aromatique : ils sont, vis-à-vis de cette dernière, ce que les acides bibasiques, $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, sont à la série grasse. Leurs réactions sont parallèles : ils engendrent aussi des anhydrides, des amides, des chlorures, des acides amidés, des nitriles, etc.

Ils prennent naissance :

1° Dans l'oxydation de certains carbures d'hydrogène ayant pour formule $C^{2n}H^{2n-6}$. Tel est le cas du m-xylol, qui donne l'acide isophtalique :

$$C^{16}H^{10} + 6O^2 = 2H^2O^2 + C^{16}H^6O^8.$$

Le carbure s'est transformé en acide bibasique par suite du remplacement de quatre molécules d'hydrogène par un égal volume d'oxygène. Cette réaction ne réussit bien qu'avec les carbures bisubstitués appartenant aux séries *para* et *méta*. Elle est de même ordre que celle qui consiste à transformer l'hydrure d'éthylène en acide oxalique :

$$C^4H^6 + 6O^2 = 2H^2O^2 + C^4H^2O^8;$$

2° En traitant par le sodium et l'acide carbonique les dérivés halogénés de la formule $C^{2n}H^{2n-8}Br^2$:

$$C^{12}H^4Br^2 + 2C^2O^4 + 2Na^2 = 2NaBr + C^{16}H^4Na^2O^8,$$

réaction comparable à celle qui consiste à transformer la benzine monobromée en acide benzoïque :

$$C^{12}H^5Br + C^2O^4 + Na^2 = NaBr + C^{14}H^5NaO^4;$$

3° En chauffant au rouge un sel disulfoné avec du cyanure de potassium, ce qui engendre le nitrile correspondant à l'acide cherché :

$$C^{12}H^4K^2S^4O^{12} + 2\,C^2AzK = 2S^2K^2O^6 + C^{12}H^4(C^2Az)^2,$$
$$C^{12}H^4(C^2Az) + 4\,H^2O^2 = 2\,AzH^3 + C^{16}H^6O^8;$$

4° En fixant les éléments de l'acide carbonique sur les acides aromatiques, $C^{2n}H^{2n-8}O^4$, d'après la même marche que dans l'obtention de ces derniers au moyen des carbures $C^{2n}H^{2n-6}$.

Par exemple, on chauffe au rouge le sel sulfoné avec dn cyanure de potassium ou du formiate de sodium :

$$C^{14}H^4K^2O^4S^2O^6 + C^2AzK = {}^2SHK^2O^6 + C^4H^4K(C^2Az)O^4,$$
$$C^{14}H^4K^2O^4S^2O^6 = C^2HKO^4 = S^2KHO^6 + C^{16}H^4KNaO^8;$$

5° Lorsqu'on oxyde directement certains acides aromatiques bisubstitués, $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ (à deux chaînes latérales) :

$$C^{16}H^8O^4 + 3\,O^2 = H^2O^2 + C^{16}H^6O^8.$$

Les acides aromatiques bibasiques de la formule $C^{2n}H^{2n-10}O^8$ sont généralement très stables, sublimables.

Toutefois, ceux qui appartiennent à la série *ortho* perdent assez faiblement de l'eau sous l'influence de la chaleur pour se convertir en anhydrides.

Chauffés au rouge avec de la chaux, ils perdent de l'acide carbonique et engendrent les carbures aromatiques qui ont servi de point de départ à leur formation synthétique :

$$C^{16}H^6O^8 = 2\,C^2O^4 + C^{12}H^6.$$

Mais on peut leur enlever seulement une molécule d'anhydride carbonique, ce qui amène leur transformation en acides aromatiques à quatre équivalents d'oxygène. Tel est le cas de l'acide phtalique, qui engendre de l'acide benzoïque dans ces conditions :

$$C^{16}H^6O^8 = C^2O^4 + C^{14}H^6O^4.$$

I

ACIDE DIACÉTYLENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^2O^8 + H^2O^2$.
Atom... $C^6H^2O^4 + H^2O = CO^2H.C \vdots C.C \vdots C.CO^2H + H^2O$.

PRÉPARATION.

Il a été découvert par Baeyer, en prenant pour point de départ l'éther propargylique. Ce dernier étant mis en suspension dans un grand excès d'eau, on ajoute du chlorure de cuivre ammoniacal, jusqu'à ce qu'une portion du liquide filtré ne précipite plus par l'addition de ce réactif.

Le précipité cuivreux ainsi préparé est immédiatement traité par portions de 1 gramme de la manière suivante : on délaye cette quantité dans 20 grammes d'eau, on ajoute 10 centimètres cubes d'un soluté contenant 2 grammes de potasse caustique, puis une solution saturée à froid de ferricyanure (3 grammes) additionnée de 0,5 de potasse. Après avoir agité pendant une demi-minute, on verse le tout dans un excès d'acide sulfurique à 20 pour 100; après filtration, on agite avec de l'éther (quinze à vingt fois), on sèche ce dernier sur le chlorure decalcium et on précipite par l'ammoniaque alcoolique, en évitant autant que possible l'action de la lumière. Traité par l'acide sulfurique à 20 pour 100, en quantité théorique, le sel ammoniacal fournlt i'acide libre, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther mélangé à de la ligroïne.

On peut prendre pour point de départ l'acide dibromosuccinique, qu'on obtient d'ailleurs aisément en chauffant à 140 degrés l'acide malique pour le transformer en acide fumarique, lequel est à son tour combiné directement au brome.

On attaque l'acide dibromé par la potasse à chaud, puis par une petite quantité d'acide sulfurique, ce qui fournit l'acétylendicarbonate acide de potassium, qui, avec l'eau, donne l'acide propargylique. On mélange ce dernier avec une solution de soude; on ajoute de l'hydrate cuivreux fraîchement précipité, une solution de ferrocyanure, puis de l'acide sulfurique étendu : la liqueur filtrée, séparée du précipité de ferrocyanure, contient l'acide diacétylendicarbonique.

PROPRIÉTÉS.

L'acide diacétylendicarbonique cristallise en tables, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu solubles dans la ligroïne et la benzine. Il se colore à l'air et se transforme en une masse rouge pourpre. Chauffé graduellement, il brunit vers 100 degrés, puis fait explosion vers 177 degrés, en laissant comme résidu un fort dépôt charbonneux. C'est la seule substance connue

jusqu'à ce jour, simplement formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, qui fasse explosion. Réduit à basse température par l'amalgame de sodium, il se transforme en acide hydromuconique, par suite de la fixation de trois molécules d'hydrogène. Termine-t-on la réduction au bain-marie, on obtient de l'acide adipique :

$$C^{12}H^{2}O^{8} + 4H^{2} = C^{12}H^{10}O^{8}.$$

Lorsqu'on chauffe la dissolution aqueuse de l'un de ses sels, il se dégage de l'acide carbonique, sans doute avec production d'un acide diacétylène-monocarbonique, donnant un dérivé cuivreux jaune, qui conduit au diacétylène.

Lorsqu'on fait passer, au voisinage de zéro, un courant de gaz carbonique dans sa solution alcoolique, il se fait un éther éthylique aisément saponifiable, de manière à reproduire l'acide libre, qui, dans ces conditions, n'absorbe pas l'acide chlorhydrique, comme l'acide propargylique. La solution alcoolique de cet éther donne avec l'étain et l'acide chlorhydrique l'éther propargyléthylique.

Chauffé au bain-marie, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, puis traité comme l'acide propargylique, le diacétylendicarbonate de sodium fournit un corps qui se décompose avec explosion, sans doute l'acide tétracétylendicarbonique.

Lorsqu'on traite l'acide diacétylendicarbonique par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, il se fait un précipité rouge de diacétylène combiné au cuivre. Une solution aqueuse de cyanure de potassium et de diacétylendicarbonate d'ammonium dédouble à chaud ce composé ; il se dégage un gaz, le diacétylène, qui forme des combinaisons correspondantes à celles de l'acétylène, notamment un diacétylène argentique très explosif.

Il est à noter que la formule de l'acide diacétylendicarbonique est :

$$C^{12}H^{2}O^{8} + H^{2}O^{2},$$

et que l'eau de cristallisation ne peut être éliminée.

BIBLIOGRAPHIE

BAEYER. — Sur les combinaisons polyacétyléniques. *Deut. chem. Gessell.*, XVIII, 674, 2269 *Soc. chim.*, XLV, 751 ; XLVI, 63.

II

ACIDES $C^{16}H^{6}O^{8}$.

I

ACIDE ORTHOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{8} = C^{16}H^{6}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{4} = C^{6}H^{4}(CO^{2}H)^{2}$.

On connaît trois acides phtaliques isomères : l'*acide orthophtalique* ou *acide phtalique* proprement dit, l'*acide métaphtalique* ou *isophtalique*, l'*acide téréphtalique* ou *paraphtalique*.

Ces trois isomères *de position* ont été pris par les atomistes comme types de classification des corps isomères dérivant de la benzine par deux réactions, ces dérivés appartenant aux séries *ortho*, *méta* ou *para*.

L'acide orthophtalique a été découvert par Laurent en oxydant la naphtaline ou son dérivé chloré, $C^{20}H^{8}Cl^{4}$, par l'acide azotique.

FORMATION.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique : l'alizarine (Schünck) ; la purpurine (Strecker et Wolff) ; l'acide o-toluique (Piccard), ou encore ce dernier par le permanganate de potassium (Weith) ; un mélange de chlorure de benzine et de sesquichlorure de carbone, $C^{4}Cl^{6}$ (Guyard) ;

2° En chauffant avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide formique l'acide salicylique, la résorcine ou l'acide salicylique ; on peut encore attaquer ce dernier par le ferrocyanure jaune et l'acide sulfurique ;

3° En chauffant la résorcine et l'acide benzoïque, en présence du bicarbonate de soude ;

4° En oxydant à froid la benzine ou l'acide benzoïque par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique concentré (Carius) ;

5° Lorsqu'on chauffe l'anthraquinon, vers 270 degrés, avec de l'acide sulfurique fumant ;

6° Lorsqu'on chauffe en vase clos le nitrile ω-trichloro-o-toluique avec de l'acide chlorhydrique fumant (Weith et Bindschedler).

PRÉPARATION.

Pour préparer l'acide o-phtalique, E. et P. Depouilly attaquent à froid la naphtaline par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, ce qui four-

nit divers composés chlorés, notamment du tétrachlorure de naphtaline, $C^{20}H^8Cl^4$, qu'on purifie par expression et qu'on chauffe au bain-marie avec de l'acide azotique. Il se dépose une masse complexe à laquelle un traitement par l'eau bouillante enlève l'acide phtalique, qu'on purifie par cristallisation. Hæussermann conseille d'ajouter peu à peu, dans 10 parties d'acide chlorhydrique, un mélange formé de 1 partie de naphtaline et 2 parties de chlorate de potassium (1).

E. Fischer mélange intimement la naphtaline avec le chlorate et transforme le tout, avec un peu d'eau, en petites boulettes qu'on laisse sécher à l'air, avant de les introduire dans l'acide chlorhydrique concentré. Avec 3900 grammes d'acide chlorhydrique, 750 grammes de naphtaline et 360 grammes de chlorate de potassium, on obtient un produit butyreux qu'on lave à l'eau et qu'on exprime pour séparer la partie liquide de la partie solide, celle-ci étant du tétrachlorure, et celle-là du dichlorure de naphtaline, $C^{20}H^8Cl^2$. Le tétrachlorure, qui sert à préparer l'acide phtalique, peut encore être obtenu économiquement en mélangeant la naphtaline avec le chlorure de chaux ; mais il faut bien comprimer le mélange pour qu'il ne se délaye pas dans l'acide chlorhydrique (2). Pour effectuer l'oxydation, on ajoute le dérivé tétrachloré dans 10 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,45, on porte à l'ébullition, on évapore l'acide et on distille : l'anhydride phtalique se trouve dans le liquide distillé (F.).

PROPRIÉTÉS.

L'acide o-phtalique, retiré par oxydation de la naphtaline, se dépose lentement en prismes qui peuvent atteindre jusqu'à 2 millimètres de diamètre et 1 centimètre de longueur et qui possèdent des faces brillantes; après une nouvelle cristallisation, il est en lames minces qui appartiennent au type du prisme rhomboïdal droit m, avec des faces terminales p, et des faces modifiantes g^1, e^1. Rapport des axes : = 0,2549 : 1 : 0,4838 (Scheibler).

Il commence à fondre à 184 degrés, en perdant de l'eau pour se transformer en anhydride (Lossen). Suivant Ador, il fond en effet à cette température lorsqu'on le retire de ses sels; mais, préparé par hydratation de l'anhydride, les cristaux ne fondent qu'à 213 degrés ; après pulvérisation, le point de fusion tombe à 203 degrés. La densité est de 1,585 à 1,593 (Schröder). 100 parties d'eau à 11°,5 n'en dissolvent que 0,77 (Carius); suivant Græbe, 100 parties en prennent 0,54 seulement à 14 degrés, et jusqu'à 18 parties à 99 degrés. Bourgoin a trouvé que 100 parties d'eau, saturées par une agitation prolongée, en présence d'un excès d'acide, ou à l'aide d'une dissolution faite à chaud et refroidie lentement, contenaient 0,5276 d'acide à la température de 12 degrés. 100 parties en poids d'éther pur, d'alcool à 90 degrés et d'alcool absolu en dissolvent respectivement à 15 degrés: 0,684, 10,08, 11,70 (Bourgoin). Il est insoluble dans le chloroforme, ce qui permet d'effectuer la séparation avec l'acide benzoïque (Zincke et Breuer). D'après Colson, vers 12 degrés, 1gr,5

(1) Haeussermann, *Jahresb. der Chem.*, 763, 1158 (1877).
(2) E. Fischer, *Dérivés chlorés de la naphtaline* (*Soc. chim.*, XXXI, 331).

d'acide phtalique en se dissolvant dans 250 grammes d'eau, abaisse la température de 0°,175 environ, ce qui correspond pour la chaleur de dissolution à $4^{Cal},87$ pour une molécule d'acide (1). La chaleur de neutralisation par la soude est de $22^{Cal},066$ pour l'acide ortho, $17^{Cal},5$ pour l'acide *méta* et $16^{Cal},3$ seulement pour l'acide *para* (C.).

Chauffé au rouge avec de la chaux, l'acide phtalique se dédouble en acide carbonique et en benzine :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}.$$

Mais il y a formation d'acide benzoïque lorsqu'on chauffe à 330-350 degrés le phtalate de calcium avec un équivalent seulement de potasse :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

A la distillation sèche, le phtalate de calcium donne les mêmes produits que le benzoate de calcium, notamment de la benzine et du benzophénone.

L'acide o-phtalique est complètement oxydé par le mélange chromique, avec formation d'eau et d'acide carbonique (Fittig et Bieber). Chauffé vers 100 degrés avec du phosphore et de l'acide iodhydrique d'une densité de 1,7, on observe la formation de l'acide tétrahydrophtalique (Guye), tandis que l'amalgame de sodium donne seulement de l'acide hydrophtalique, $C^{16}H^{8}O^{8}$.

ÉLECTROLYSE.

Soumis à l'électrolyse, l'acide o-phtalique, en solution concentrée, se comporte comme un acide minéral énergique, l'acide sulfurique par exemple : il se dégage de l'oxygène par un pôle positif, et l'acide se concentre régulièrement dans le compartiment positif, conformément aux équations suivantes :

1° Action fondamentale du courant :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = \underbrace{(C^{16}H^{4}O^{6} + O^{2})}_{\text{Pôle P.}} \ldots + \underbrace{H^{2}.}_{\text{Pôle N.}}$$

2° Au pôle positif :

$$(C^{16}H^{4}C^{6} + O^{2}) + H^{2}O^{2} = C^{16}H^{6}O^{8} + O^{2}.$$

Ainsi, l'oxygène et l'hydrogène qui se dégagent sur les électrodes proviennent exclusivement de l'acide et l'eau ne joue d'autre rôle que celui de corps hydratant (Bourgoin). En présence d'un alcali, soit en solution neutre, soit en solution alcaline, il ne se forme pas trace de phénylène ou de tout autre carbure d'hydrogène : l'oxygène contient seulement un peu d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, par suite de l'oxydation d'une petite quantité d'acide au pôle positif :

$$(C^{16}H^{4}O^{6} + O^{2}) + 9\,O^{2} = 2\,H^{2}O^{2} + 4\,C^{2}O^{4} + 4\,C^{2}O^{2}.$$

(1) Colson, *Chaleur de formation de quelques phtalates* (*Ann. chim. et phys.*, VIII, 282 [1886]).

Comme dans le cas de l'acide libre, l'acide se concentre dans le compartiment positif et peut même se déposer à l'état cristallisé sur l'électrode de platine (B.).

SELS.

Les phtalates ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Laurent, Carius, Hermann, Weith, Wislicenus.

Le *phtalate d'ammonium*, $C^{16}H^5(AzH^4)O^8$, cristallise en prismes ou en tablettes (Laurent, Marignac). Il est ordinairement en prismes pyramidés, appartenant au système rhombique. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ; à la distillation sèche, il se dédouble en eau et en phtalimide.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{16}H^4K^2O^8$, cristallise en paillettes très solubles ; on l'obtient en paillettes nacrées lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution aqueuse.

Le *sel neutre de sodium* ressemble au précédent et se prépare de la même manière.

Le *sel acide*, $C^{16}H^5NaO^8 + 2H^2O^2$, cristallise en longs prismes vitreux (Wislicenus).

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^4Ca^2O^8 + H^2O^2$, cristallise en prismes rhombiques (Hermann) ; il est assez soluble dans l'eau (Weith).

Le *sel neutre de baryum*, $C^{16}H^4Ba^2O^8$, s'obtient en ajoutant du chlorure de baryum dans une dissolution concentrée de phtalate d'ammonium, ou encore en versant dans de l'eau de baryte en excès une solution chaude et concentrée d'acide phtalique (Carius). Il est en paillettes blanches, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel acide*, $C^{16}H^5BaO^8$, est sous forme de fins prismes rhombiques, très solubles dans l'eau chaude (Hermann).

Lorsqu'on ajoute une solution chaude d'acide phtalique dans une quantité d'eau de baryte chaude, double de celle qui est nécessaire pour la saturation, il se dépose après filtration des prismes brillants, appartenant au système monoclinique, plus solubles dans l'eau que ceux du sel neutre, ayant pour formule :

$$3C^8H^4Ba^2O^8 + 2BaO.$$

Le *sel de zinc* se dépose, par concentration, sous la forme d'une poudre cristalline, à peine soluble dans l'eau froide.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^4Pb^2O^8$, se prépare par double décomposition, au moyen de dissolutions bouillantes d'acétate de plomb et de phtalate d'ammonium. Il est en paillettes blanches, microcristallines, insolubles dans l'eau et l'acide acétique.

Le *phtalate d'argent*, $C^{16}H^4Ag^2O^8$, est une poudre blanche, cristalline, qu'on obtient en précipitant une solution bouillante de phtalate d'ammonium par le nitrate d'argent. Il faut laver longtemps le précipité, car il retient avec opiniâtreté du nitrate d'ammonium.

Ce sel, assez soluble dans l'eau, détone brusquement à chaud (Marignac); chauffé lentement, il noircit, fond et se décompose. Chauffé à 120 degrés avec de l'iode, il donne naissance à de l'iodure d'argent, de l'iodate d'argent et de l'anhydride phtalique (Birbaum et Reinherz).

Le *chlorure phtalique*, $C^{16}H^4Cl^2O^4$, en atomes :

$$C^8H^4Cl^2O^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CCl^2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle O,$$

a été obtenu par H. Müller en attaquant l'acide par deux molécules de perchlorure de phosphore. On le prépare facilemenŋ en chauffant pendant douze à quatorze heures, vers 170 degrés, l'anhydride phtalique avec un peu plus d'une molécule de perchlorure de phosphore ; vers 190 degrés, la réaction est terminée en moins de deux heures (Græbe).

Il est liquide à la température ordinaire, solidifiable vers zéro ; il bout à 275°,4 sous la pression de 0m,726 ; sa densité à 20 degrés est égale à 1,4089. Il s'hydrate lentement sous l'influence de l'eau et des alcalis. Chauffé avec de la poudre d'argent, il donne du diphtalyle, $C^{32}H^8O^8$, et de l'acide diphtalique, $C^{32}H^{10}O^8$. Avec le zinc et l'acide chlorhydrique, il y a production de phtalide, $C^{16}H^6O^4$, tandis que l'amalgame de sodium, en présence de l'acide acétique, fournit de l'alcool phtalique, $C^{16}H^{10}O^4$.

Suivant Gerichten, lorsqu'on chauffe en vase clos, à 215-230 degrés, pendant soixante-dix heures, le mélange d'anhydride phtalique et de perchlorure de phosphore, on peut séparer, par distillation fractionnée, une série de produits chlorés, notamment de tri- et tétrachlorures de phtalyle, accompagnés d'autres produits qui sont d'autant plus complexes que la température est plus élevée. Avec trois molécules de perchlorure et une molécule d'anhydride, ou deux molécules de perchlorure et une molécule de chlorure de phtalyle, après dix heures de chauffe à 280-290 degrés, les dérivés chlorés précédents se rencontrent avec le perchlorométhane. Enfin, avec sept molécules de perchlorure, on n'observe plus la formation de dérivés phtaliques chlorés, mais les tri, tétra, penta et perchlorobenzines (Claus et Hoch).

Anhydride phtalique.

Équiv... $C^{16}H^4O^6$.

Atom... $C^8H^4O^3 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O.$

Il a été obtenu par Laurent en distillant simplement l'acide phtalique. Anschütz conseille de chauffer ce dernier avec le chlorure d'acétyle. Lachowiez ajoute du nitrate de plomb dans un mélange formé de volumes égaux de chlorure de phtalyle et de benzine ; on chauffe au bain-marie, on épuise par la benzine et on évapore cette dernière. Le rendement est théorique :

$$2\,AzO^6Pb + C^{16}H^4Cl^2O^4 = 2\,PbCl + Az^2O^{10} + C^{16}H^4O^6.$$

L'anhydride phtalique cristallise en belles aiguilles, sublimables, dont la section est un rhombe de 52 et 128 degrés. Il fond à 128 degrés et bout à 276 degrés (Lossen), à 284°,5 sous la pression normale (Græbe); sa densité à 4 degrés est de 1,527 (Schröder). Il est peu soluble dans l'eau et s'y dissout à l'ébullition en reproduisant son générateur. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en benzine et en diphtalyle (Anschütz et Schultz); chauffé avec la limaille de zinc et l'acide acétique, il donne du diphtalyle, de l'hydrodiphtalyle $C^{32}H^{10}O^{8}$, et l'anhydride de l'acide hydroxydiphtalyle, $C^{32}H^{14}O^{10}$.

L'anhydride phtalique réagit facilement sur les carbures benziniques : on chauffe pendant deux ou trois heures au bain-marie un mélange de carbure, d'anhydride et de chlorure d'aluminium; on verse dans beaucoup d'eau le produit de la réaction et on porte à l'ébullition. Avec la benzine, on obtient l'acide o-benzoyle-benzoïque de Zincke :

$$C^{16}H^{4}O^{6} + C^{12}H^{6} = C^{28}H^{10}O^{6}.$$

Avec le toluène, il y a formation d'acide toluyl-benzoïque, etc. (Friedel et Crafts). Meir a obtenu des résultats semblables avec les ortho, méta et paraxylènes, le pseudocumène, le mésitylène. Des réactions anologues, avec perte d'eau, ont lieu avec les phénols, d'où résultent des phtaléines, etc. Lorsqu'on chauffe au bain-marie, vers 140 degrés, un mélange d'anhydride phtalique (200 grammes), d'acétylacétate d'éthyle (200 grammes) et d'acétate de sodium fondu (20 grammes), la masse se colore en violet, puis en brun et laisse déposer des cristaux jaunes, soyeux, qu'on traite à l'ébullition par l'acide acétique glacial : il reste, à l'état insoluble, la tri-o-benzoylène-benzine, tandis que le liquide laisse déposer par le refroidissement des aiguilles jaunes, fusibles à 210 degrés, ayant pour formule $C^{48}H^{16}O^{8}$. Ce corps est complètement réduit à 170-175 degrés par l'acide iodhydrique concentré et transformé en *phtalacène*, $C^{42}H^{16}$, carbure fusible à 173 degrés; on peut le considérer comme du *phtalacone carbonate d'éthyle* (Gabriel).

Une solution alcoolique d'anhydride phtalique fournit avec le sodacétylacétate d'éthyle un dépôt d'aiguilles blanches. En dissolvant ces aiguilles dans l'eau, acidulant par l'acide chlorhydrique, épuisant la solution par l'éther, celui-ci abandonne à l'évaporation un liquide huileux, soluble dans les alcalis, décomposable à 140 degrés, ayant pour formule $C^{28}H^{14}O^{12}$ (Michael).

Suivant Piutti, l'anhydride phtalique agit sur l'acide aspartique pour engendrer de l'acide phtalyl-aspartique, que l'aniline transforme en phénilimide. Lorsqu'on chauffe l'anhydride phtalique avec de l'urée, vers 120 degrés, il y a formation de phtalimide, d'ammoniaque et d'acide carbonique (Biedermann); mais, si on chauffe à 125 degrés $10^{gr},5$ d'urée et 26 grammes d'anhydride, et qu'on arrête la réaction dès que le gaz carbonique commence à se dégager, la masse refroidie cède à l'eau froide en excès l'urée non attaquée, un peu de phtalimide et du phtalate acide d'ammonium, qui cristallise en tables rhombiques; débarrassé par l'éther du phtalimide et de l'anhydride phtalique qu'il contient encore, le résidu est constitué par l'acide phtalurique, matière blanche qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles d'un blanc argentin et qui ne se décom-

pose qu'au-dessus de 150 degrés. L'action est ici analogue à celle de l'anhydride succinique sur l'urée (Piutti). En chauffant à 130 degrés un mélange formé de 5 grammes de sulfo-urée et de 10 grammes d'anhydride phtalique, le produit de la réaction, épuisé par l'eau froide et l'éther, abandonne à l'eau bouillante ou à l'alcool des lamelles argentines d'acide thio-phtalurique, qui fondent à 171-172 degrés en donnant du phtalimide, de l'ammoniaque et de l'oxysulfure de carbone (P.).

Des condensations analogues ont été obtenues par Grabowski avec l'α-naphtol; par Laurent, Kuhara, Landsberg. Suivant Drechsel, avec le glycocolle, on obtient l'acide phtalylamido-acétique; avec la leucine, Reese a préparé l'acide phtalylamido-caproïque, etc.

PRODUITS D'ADDITION DE L'ACIDE PHTALIQUE.

I

Acide dihydrophtalique.

Équiv... $C^{16}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{6}(CO^{2}H)$.

C.CO²H / CH, C.CO²H / CH, CH / CH

Acide o-phtalique.

FIG. 57.

CH.CO²H / CH, CH.CO²H / CH, CH / CH

Acide hydrophtalique.

FIG. 58.

Pour préparer l'acide hydrophtalique ou dihydrophtalique, Græbe et Born dissolvent dans 8 parties d'eau 1 partie d'acide phtalique et 1 partie de carbonate de sodium cristallisé, puis ils ajoutent de l'amalgame de sodium en morceaux. L'action, qui est lente, peut être activée par l'addition d'acide acétique ; elle n'est généralement terminée qu'au bout de huit à dix jours.

Baeyer fait bouillir l'acide phtalique avec de l'eau et de l'amalgame de sodium.

L'opération est terminée lorsqu'une portion du liquide, additionnée d'acétate de plomb, fournit un précipité soluble dans l'acide acétique (le phtalate de plomb est insoluble). On neutralise alors exactement par l'acide chlorhydrique, afin de précipiter une matière brune, de nature résineuse, et on sursature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique; on obtient une nouvelle quantité de produit en évaporant l'eau mère. Le rendement est de 75 pour 100.

L'acide hydrophtalique se dépose dans une solution aqueuse, saturée à chaud, en cristaux tabulaires, durs, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique.

Il se dissout dans 100 parties d'eau environ à froid, et dans 13,7 seulement à la température de l'ébullition ; il est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool. Ses solutés, qui sont fortement acides, décomposent les carbonates et se conservent à l'air sans altération. Ils précipitent plusieurs sels, notamment ceux de fer au maximum, de plomb, de mercure; les sels calciques ne précipitent qu'avec des solutions concentrées. Avec le nitrate d'argent, point de précipité; mais avec un hydrophtalate soluble, il se fait un précipité blanc, qui disparaît aisément dans les liqueurs acides.

Le perchlorure de phosphore le dédouble en chlorure benzoïque et oxyde le carbone, avec production d'acide chlorhydrique et d'oxychlorure de phosphore :

$$C^{16}H^{8}O^{8} + 2PhCl^{5} = C^{14}H^{5}ClO^{2} + C^{2}O^{2} + 3HCl + 2PhCl^{3}O^{2}.$$

L'acide sulfurique le réduit à chaud: il y a formation d'eau, d'acide phtalique, avec dégagement de gaz sulfureux.

Chauffé avec de la chaux sodée, l'acide hydrophtalique donne de la benzine, de l'acide carbonique et de l'hydrogène :

$$C^{16}H^{8}H^{8} = C^{12}H^{6} + 2C^{2}O^{4} + H^{2}.$$

La potasse fondante le dédouble en acide carbonique, acide benzoïque et hydrogène :

$$C^{16}H^{8}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + H^{2}.$$

Les réactifs oxydants, l'acide nitrique étendu, le mélange chromique, le convertissent en acides phtalique et benzoïque.

Chauffé au-dessus de 200 degrés, il fond et dégage de l'eau ; à une température plus élevée, il laisse passer une huile dont on peut retirer au moyen de l'éther des cristaux d'anhydride phtalique.

Soumis de nouveau à l'action de l'hydrogène naissant, il fournit un peu de matière résineuse brune, mais sans fixer régulièrement de l'hydrogène (Gr. et B.). Suivant Baeyer, il n'est pas altéré par l'amalgame de sodium et l'eau, même après quatre jours d'ébullition. Par contre, il fixe à froid une molécule de brome; à chaud, il y a production d'acides benzoïque, carbonique et bromhydrique :

$$C^{16}H^{8}O^{8} + Br^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{2}O^{4} + 2HBr.$$

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique, on observe la formation d'éther benzoïque.

Suivant Menschutkin, la vitesse d'éthérification de l'acide hydrophtalique avec l'alcool isobutylique est rapide et la valeur limite est très élevée (73,44). D'après lui, ces faits sont en rapport avec le schéma ci-dessus, adopté par les atomistes.

Les hydrophtalates ont été étudiés par Græbe et Born.

Le *sel neutre de baryum*, $C^{16}H^{6}Ba^{2}O^{8}$ (à 125 degrés), est en lamelles nacrées,

insolubles dans l'alcool; 100 parties d'eau en dissolvent 1,9 à la température ordinaire.

Le *sel acide*, $2C^{16}H^7BaO^8 + H^2O^2$, est en petits cristaux groupés en étoiles, perdant leur eau de cristallisation à 120-130 degrés. Il est à peine soluble dans l'alcool, mais très soluble dans l'eau.

Le *sel neutre de calcium*, $C^{16}H^6Ca^2O^8$ (à 120 degrés), cristallise en petites masses confuses, peu solubles dans l'eau.

Le *sel acide*, $C^{16}H^7CaO^8$ (à 110 degrés), est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^6Pb^2O^8$, est une poudre cristalline, à peine soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'acide acétique, caractère qui permet de séparer aisément ce sel du phtalate de plomb.

ACIDE DICHLORODIHYDROTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^6Cl^2O^8$.
Atom... $C^8H^6Cl^2O^4 = C^6H^4Cl^2(CO^2H)^2$.

Obtenu par Levy et Andreocci en attaquant l'éther succinylsuccinique par le perchlorure de phosphore.

Il présente la plus grande analogie avec l'acide dihydrotéréphtalique, analogie qui se retrouve dans tous les dérivés de ces deux corps. L'acide nitrique étendu le transforme aisément en acide téréphtalique dichloré.

II

Acide tétrahydrophtalique.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^8$.
Atom... $C^8H^{10}O^4$.

Voy. *Acides* $C^{2n}H^{2n-6}O^8$.

Acide dibromotétrahydrophtalique.

Équiv... $C^{16}H^8Br^2O^8$.
Atom... $C^8H^8Br^2O^4 = C^6H^6Br^2(CO^2H)^2$.

Il a été obtenu par Baeyer en faisant réagir la vapeur de brome sur l'acide tétrahydrophtalique. Purifié par dissolution dans la soude, précipitation par un acide et cristallisation dans l'éther, il se dépose sous forme de beaux rhomboèdres.

III

Acide hexahydrophtalique.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{12}O^{4}$.

Voy. *Acides* $C^{2n}H^{2n-4}O^{8}$.

PRODUITS DE RÉDUCTION DE L'ACIDE PHTALIQUE.

Diphtalyle.

Équiv... $C^{32}H^{8}O^{8}$.

Atom... $C^{16}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{array}{c} C = C \\ \diagdown \quad \diagup \\ COO.OCO \end{array} \right\rangle C^{6}H^{4}$ (?).

Le diphtalyle a été découvert par Ador, en 1870, en chauffant à 150 degrés le chlorure de phtalyle avec de l'argent divisé.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on chauffe à 130-140 degrés l'anhydride phtalique avec de la limaille de zinc (Wislicenus);

2° En chauffant à 280-290 degrés, pendant huit à dix heures, 2 parties d'anhydride phtalique avec 1 partie de phtalyde et 0,5 d'acétate de sodium anhydre (Graebe, Guye et Juillard) :

$$C^{16}H^{4}O^{6} + C^{16}H^{6}O^{4} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{8}O^{8};$$

3° Lorsqu'on chauffe le phtalide, vers 216-218 degrés, avec l'anhydride thiophtalique (G. et G.).

Pour le préparer, Wislicenus dissout 200 grammes d'anhydride phtalique dans un 1 kilogramme d'acide acétique cristallisable, puis ajoute à la liqueur, chauffée au bain-marie, par petites portions, de la poudre de zinc. La réaction est accompagnée d'un vif dégagement de chaleur et il ne se dégage de l'hydrogène que vers la fin de l'opération :

$$2\,C^{16}H^{4}O^{6} + 2\,H^{2} = 2\,H^{2}O^{2} + C^{32}H^{8}O^{8}.$$

Après avoir introduit 30 grammes de poudre de zinc, la liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement le diphtalyle à l'état cristallisé. Il en reste encore de notables quantités dans le résidu zincique, qu'on sépare au moyen de l'acide chlorhydrique.

Le diphtalyle cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles, fusibles à

334-335 degrés, sublimables en aiguilles. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, un peu mieux dans le toluène, le chloroforme et le sulfure de carbone, ainsi que dans l'acide acétique et le phénol, surtout à chaud. Sublimé dans un courant d'air, il se décompose partiellement en donnant naissance à plusieurs produits, notamment à de l'anhydride phtalique. Il fixe directement une molécule de brome.

La potasse le change à chaud en acide diphtalylaldéhydique, $C^{32}H^{10}O^{10}$. Le mélange azoto-sulfurique le transforme en *acide diphtalylique*, $C^{32}H^{10}O^{12}$; avec le perchlorure de phosphore, vers 160 degrés, on obtient du chlorure de diphtalyle, $C^{32}H^{8}Cl^{2}O^{8}$; par réduction avec l'acide iodhydrique et le phosphore, on obtient un acide ayant pour formule $C^{32}H^{14}O^{8}$ (Graebe). Traité par la potasse et la limaille de zinc, il engendre un *acide* hydro-dinaphtalyl-lactonique, $C^{32}H^{12}O^{8}$, qui se forme d'ailleurs dans la réaction du zinc pulvérulent sur une dissolution acétique d'anhydride phtalique (W.). Enfin il est réduit par le zinc et l'ammoniaque : en acidifiant la liqueur alcaline, il se précipite l'acide ayant pour formule $C^{32}H^{12}O^{8}$.

BROMURE DE DIPHTALYLE.

Équiv... $C^{32}H^{8}O^{8}Br^{2}$.
Atom... $C^{16}H^{8}O^{4}Br^{2}$.

Obtenu par Graebe et Schmalzigaug en combinant directement les deux composants. Il cristallise dans le chloroforme en fines lamelles incolores, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique (Soret). Il commence à fondre vers 225 degrés en dégageant des vapeurs de brome. 1 partie exige pour se dissoudre 60 parties de chloroforme froid et seulement 30 parties de ce dissolvant à chaud ; il est insoluble dans l'alcool et dans le sulfure de carbone. Les lessives alcalines le transforment à l'ébullition en acide diphtalylique.

CHLORURE DE DIPHTALYLE.

Équiv... $C^{32}H^{8}O^{8}Cl^{2}$.
Atom... $C^{16}H^{8}O^{4}Cl^{2} = C^{6}O^{4}\left\langle\begin{matrix}CCl\\CO\end{matrix}\right\rangle O.O\left\langle\begin{matrix}CCl\\CO\end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{4}$.

Produit d'addition obtenu par Ador en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le diphtalyle. Ces deux corps ne réagissent pas à froid ; mais en vase clos, vers 160 degrés, le perchlorure cède du chlore et passe à l'état de trichlorure. Traité par l'eau, le produit de la réaction donne un précipité cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine bouillante. On obtient le même corps par l'action du perchlorure sur l'acide diphtalyle-lactonique (G. et S.); on lave la masse à l'eau, on épuise le résidu par le chloroforme et on précipite par une addition d'alcool.

Le chlorure de dinaphtyle cristallise dans la benzine en tablettes fusibles à 245 degrés (G. et S.), à 248 degrés (Ador) ; il peut être distillé en partie, sans

altération. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool. La potasse alcoolique le dissout facilement, avec formation de chlorure de potassium et d'acide diphtalique, $C^{32}H^{10}O^{12}$.

TÉTRACHLORODIPHTALYLE.

Équiv... $C^{32}H^{4}O^{8}Cl^{4}$.
Atom... $C^{16}H^{4}O^{4}Cl^{4} = C^{6}H^{4}(C^{4}O^{4}).C^{6}Cl^{4}$.

On chauffe pendant quatre heures, à l'ébullition, 1 partie d'anhydride phtalique avec 2 parties de tétrachloronaphtalide; après avoir épuisé le produit par l'acide acétique, on reprend le résidu par le phénol bouillant et on précipite la solution phénolique par l'alcool dilué.

Poudre brunâtre, insoluble dans l'alcool, l'acide acétique et le toluène, soluble dans le phénol, l'aniline et le chloroforme (G. et G.).

BROMODIPHTALYLE.

Équiv... $C^{32}H^{7}BrO^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{7}BrO^{4}$.

Dérivé de substitution obtenu par Ador en chauffant à 100 degrés du diphtalyle et du brome en présence de l'eau.

Il cristallise dans la benzine en prismes, que la potasse alcoolique décompose avec formation de bromure de potassium.

NITRODIPHTALYLE.

Équiv... $C^{32}H^{7}AzO^{12} = C^{32}H^{7}(AzO^{4})O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{7}AzO^{6} = C^{6}H^{3}(AzO^{2}).(C^{4}O^{4}).C^{6}H^{4}$.

Obtenu par Graebe et Guye en chauffant à 230 degrés, pendant sept à huit heures, 2 parties de nitrophtalide avec 3 parties d'anhydride phtalique et 2 parties d'acétate de soude anhydre; on lave à l'eau, puis à l'alcool le produit de la réaction. Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunâtres, fusibles à 270 degrés; il est peu soluble dans l'alcool et le chloroforme, davantage à chaud dans l'acide acétique. Il fixe directement une molécule de brome.

OXYDIPHTALYLE.

Équiv... $C^{32}H^{8}O^{10}$.
Atom... $C^{16}H^{8}O^{5} = OH.C^{6}H^{3}.C^{4}O^{4}.C^{6}H^{4}$.

Il se forme lorsqu'on chauffe à 200 degrés, pendant dix heures, 1 partie de phtalide avec 2 parties d'acide α-oxyphtalique et 0,5 d'acétate de soude

anhydre. Il cristallise en petites aiguilles rougeâtres, qui se décomposent sans fondre à 374 degrés (G. et G.).

DIOXYDINAPHTALYLE.

Équiv... $C^{32}H^{8}O^{12}$.
Atom... $C^{16}H^{8}O^{6} = C^{16}H^{6}(HO)^{2}O^{4}$ (?).

Il prend naissance lorsqu'on attaque le dichloronaphtyle par une solution alcoolique de potasse (Ador).

Il est en lamelles fusibles à 250 degrés, solubles dans la benzine et les lessives alcalinées diluées.

HYDRODINAPHTALYLE.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}\right\rangle O.O\left\langle\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{4}$.

Il prend naissance, suivant Wislicenus, dans l'action de la poudre de zinc sur une dissolution acétique d'anhydride phtalique. La liqueur acide, filtrée et refroidie, après la séparation du dinaphtyle, est-elle additionnée d'eau, il se fait un précipité d'hydrodinaphtyle et d'acide hydrodinaphtyl-lactonique : une lessive de soude s'empare de ce dernier et laisse de côté le premier.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles déliées, fusibles à 228-229 degrés, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique froid, très solubles dans l'acide acétique bouillant.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE PHTALIQUE

Acides chlorophtaliques.

I. — Acide (a-)chlorophtalique.

Équiv... $C^{16}H^{5}ClO^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{5}ClO^{4}(CO^{2}H : CO^{2}H : Cl = 1.2.4)$.

Syn. — *Acide β-chlorophtalique de Rée, Acide phtalique parachloré.*

C.CO²H
CH C.CO²H
CH CH
C.Cl

Fig. 59.

Il a été obtenu par Alèn en oxydant la naphtaline dichlorée-ε, fusible à 135 degrés. L'action de l'acide azotique, d'une densité de 1,2, sur cette naphta-

line, fournit l'acide monochloré, mélangé avec le même acide nitré. Par sublimation, on obtient l'anhydride correspondant.

Le même acide a été préparé :

1° Par Krüger, en soumettant à l'oxydation par le permanganate, en liqueur faiblement alcaline, les acides chloro-o-toluiques (1 : 2 : 4; 1 : 2 : 5);

2° Par Claus et Dehne, en oxydant par l'acide azotique le chloro-β-naphtol;

3° Par Rée, en chauffant à 200-220 degrés le trichorure α-sulfophtalique avec une molécule de perchlorure de phosphore, ce qui fournit le trichlorure correspondant à l'acide α :

$$C^{16}H^3Cl^3O^4S^2O^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + S^2O^2Cl^2 + C^{16}H^3ClO^4Cl^2.$$

Le chlorure chlorophtalique est ensuite saponifié par la potasse :

$$C^{16}H^3ClO^4Cl^2 + 2H^2O^2 = 2HCl + C^{16}H^5ClO^8.$$

L'acide chlorophtalique cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 148 degrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Soumis à la distillation, il se transforme en anhydride, à la manière de son générateur.

Le *sel neutre de potassium* se dépose sous forme de longues aiguilles, très solubles dans l'eau.

Le *sel acide de baryum*, $2C^{16}H^4BaClO^8 + H^2O^2$, cristallise en aiguilles groupées en étoiles, fort peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition (Krüger).

L'*éther méthylique*, $2C^2H^2(C^{16}H^5ClO^8)$, en atomes :

$$C^6H^3Cl(CO^2CH^3)^2,$$

cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles fusibles à 37 degrés.

L'*éther éthylique*, $2C^4H^4(C^{16}H^5ClO^8)$, en atomes :

$$C^6H^3Cl(CO^2C^2H^5)^2,$$

est un liquide bouillant vers 300-305 degrés, se prenant vers — 20 degrés en une masse cristalline (Rée).

Le *trichlorure*, $C^{16}H^3Cl^3O^4$, en atomes :

$$C^8H^3Cl^3O^2 = C^6H^3Cl\left\langle\begin{matrix}CCl^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O,$$

préparé comme on l'a vu plus haut, bout à 275-276 degrés. L'eau bouillante le dédouble déjà en acide chlorhydrique et en acide α-chlorophtalique.

L'*anhydride*, $C^{16}H^3ClO^6$, en atomes :

$$C^8H^3ClO^3 = C^6H^3Cl(CO^2)O,$$

cristallise en prismes qui appartiennent au type triclinique (Soret). Il fond à 95 degrés (Alèn), bout à 294°,5 sous la pression de 0m,72 (Rée). Il est peu

soluble dans le sulfure de carbone, encore moins dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

II. — Acide phtalique métachloré.

($CO^2H : CO^2H : Cl = 1 : 2 : 3$).

Syn. — *Acide* (v-).

Il a été préparé par Krüger en oxydant l'acide chlorotoluique correspondant par le permanganate de potassium. Guareschi a obtenu le même corps en oxydant par l'acide chromique une solution acétique de dichloronaphtaline (1.4 !), fusible à 107 degrés.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, fondant à 179-181 degrés (Krüger), à 184 degrés (G.). 100 parties d'eau à 14 degrés en dissolvent 2,16 ; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Fondu avec la potasse caustique, il fournit le même corps que son isomère, l'acide α-oxyphtalique, $C^{16}H^6O^{10}$. Le phénol et l'acide sulfurique le transforment en une phtaléine, soluble dans la potasse, avec une belle coloration violette.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^3Ba^2ClO^8 + H^2O^2$, s'obtient cristallisé en longues aiguilles lorsqu'on chauffe lentement la dissolution saturée à froid, car il est plus soluble à froid qu'à chaud.

Le *sel d'argent* est un précipité qui cristallise en petites aiguilles dans l'eau chaude. C'est un sel anhydre, ayant pour formule :

$$C^{16}H^3Ag^2ClO^8.$$

L'*anhydride*, $C^{16}H^3ClO^6$, se sublime en aiguilles fusibles à 122 degrés (K.), à 125 degrés (G.).

III. — Acide chlorophtalique d'Auerbach.

Auerbach a obtenu un acide chlorophtalique, isomère avec les prcédents, dans une solution alcaline d'acide phtalique.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 149-150 degrés. Dissous dans l'alcool, il reste à l'évaporation sous forme d'une masse sirupeuse, qui ne cristallise plus que lentement.

Le *sel sodique* a pour formule $C^{16}H^4NaClO^8$.

L'*anhydride*, $C^{16}H^3ClO^6$, est un corps cristallin, fusible à 140-143 degrés. Il est soluble dans le chloroforme, insoluble dans la benzine et la ligroïne.

Acides dichlorophtaliques.

Équiv... $C^{16}H^4Cl^2O^8$.
Atom... $C^8H^4Cl^2O^4 = C^6H^2Cl^2(CO^2H)^2$.

I. — Acide α.

Obtenu par Faust en faisant bouillir avec de l'acide nitrique le chlorure de naphtaline, $C^{20}H^6Cl^2Cl^4$; par Claus et Kantz en chauffant vers 200 degrés, avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,15, le dichloro-o-xylol.

Il cristallise en prismes jaunes, durs, fusibles à 183-185 degrés, perdant de l'eau à une température plus élevée. Il est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^2Ba^2Cl^2O^8 + H^2O^2$, cristallise en prismes, qui sont peu solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^2Ca^2Cl^2O^8 + 4H^2O^2$, est en prismes jaunes, également peu solubles.

L'*anhydride*, $C^{16}H^2Cl^2O^6$, fusible à 187 degrés, se dépose sous forme de cristaux qui rappellent ceux de l'acide benzoïque.

En chauffant pendant longtemps la β-dichloronaphtaline avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,3, Atterberg a obtenu un acide dichloré, dont l'anhydride, fusible à 185-186 degrés, cristallise en aiguilles brillantes. Cet acide paraît identique avec le précédent et aussi avec celui qu'on obtient en oxydant en tubes scellés la naphtaline trichlorée-δ ou l'α-tétrachloronaphtaline (Atterberg, Widman).

II. — Acide β.

Obtenu par Claus et Schmidt en chauffant à 210 degrés, en tubes scellés, avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,16, la trichloronaphtaline résultant de l'action du perchlorure de phosphore, sur le sel sodique de l'acide β-naphtol-β-disulfonique. Il n'a été préparé que sous forme d'une masse mielleuse, mal définie.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^2Ba^2Cl^2O^8$, est très soluble dans l'eau; le soluté est précipité par l'alcool en flocons incolores.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^2Pb^2Cl^2O^8$, est un précipité pulvérulent.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^2Ag^2Cl^2O^8$, est un précipité assez soluble dans l'eau chaude.

III. — Acide de Royer.

Syn. — *Acide* o-(β-).

Obtenu par Royer en oxydant la naphtaline chlorée.

Il fond à 118 degrés. Il est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la ligroïne.

Le *sel d'ammonium*, $C^{16}H^{2}Cl^{2}(AzH^{4})^{2}O^{8}$ (à 110 degrés), cristallise en lamelles très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{2}Cl^{2}Ca^{2}O^{8} + 4\,H^{2}O^{2}$, est peu soluble dans l'eau. Chauffé au rouge avec de l'hydrate de chaux, il donne de l'o-dichlorobenzine.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{2}Cl^{2}Ca^{2}O^{8} + 2\,H^{2}O^{2}$, est également peu soluble.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{2}Cl^{2}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité floconneux, susceptible de cristalliser dans l'eau chaude.

L'*anhydride*, $C^{16}H^{2}Cl^{2}O^{6}$, cristallise dans le sulfure de carbone en aiguilles fusibles à 149-151 degrés, bouillant à 339-340 degrés, sous la pression de $0^{m},73$. Chauffé à 160 degrés avec du perchlorure de phosphore, il donne un chlorure qui bout à 312-316 degrés, $C^{16}H^{2}Cl^{4}O^{4}$, en atomes :

$$C^{8}H^{2}Cl^{4}O^{2} = C^{6}H^{2}Cl^{2}\left\langle\begin{matrix}CCl^{2}\\CO\end{matrix}\right\rangle O.$$

Avec deux molécules de perchlorure pour une molécule d'anhydride, on obtient un tétrachlorure, fusible à 117 degrés, ayant pour formule $C^{16}H^{2}Cl^{6}O^{2}$, en atomes :

$$C^{8}H^{2}Cl^{6}O = C^{6}H^{2}Cl^{2}\left\langle\begin{matrix}CCl^{2}\\CCl^{2}\end{matrix}\right\rangle O.$$

Acide trichlorophtalique.

Équiv... $C^{16}H^{3}Cl^{3}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{3}Cl^{3}O^{4} = C^{6}HCl^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide nitrique la β-pentachloronaphtaline, $C^{20}H^{3}Cl^{5}$, fusible à 177 degrés (Atterberg, Widman) ;

2° En chauffant à 200 degrés, en vase clos, le trichloro-o-xylène avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,15 (Claus et Kantz).

Il est sous forme d'une masse cristalline, d'un blanc jaunâtre.

L'*anhydride*, $C^{16}HCl^{3}O^{6}$, se sublime en longues aiguilles, fusibles à 157 degrés.

En oxydant la naphtaline hexachlorée par l'acide nitrique bouillant, Laurent

a obtenu un acide trichloré qu'il a nommé *acide chlorophtalisique*. Après une ébullition soutenue pendant trois ou quatre jours, on étend d'eau le produit de la réaction pour séparer une matière résineuse et on filtre bouillant ; par concentration, la liqueur se prend en une bouillie blanche, cristalline, qu'on purifie par des cristallisations dans l'eau bouillante. Cet acide, qui est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante et les alcalis, se décompose à la distillation sèche en eau et en acide trichlorophtalique anhydre. La solution aqueuse, saturée par l'ammoniaque, précipite le nitrate d'argent en blanc.

Acide tétrachlorophtalique.

Équiv... $C^{16}H^2Cl^4O^8$.
Atom... $C^8H^2Cl^4O^4 = C^6Cl^4(CO^2H)^2$.

Il a été découvert en 1868 par Graebe en soumettant l'α-pentachloronaphtaline à l'action de l'acide nitrique fumant, ou mieux à l'action oxydante d'un acide d'une densité de 1,2, mais alors en chauffant à 180-200 degrés. Le même corps a été obtenu par Claus et Wenzlik en oxydant par l'acide nitrique concentré la β-heptachloronaphtaline, qui se convertit d'abord en β-pentachloro-α-naphtoquinon.

Pour le préparer, Guehm conseille de faire passer un courant soutenu de chlore dans un mélange formé de 1 partie d'anhydride phtalique et 6 parties de perchlorure d'antimoine, à une température de 200 degrés; on fractionne ensuite les produits de la réaction.

L'acide tétrachlorophtalique se présente sous forme de lamelles légères lorsqu'il se dépose rapidement dans une dissolution aqueuse, en tablettes dures et épaisses par une cristallisation lente ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. 100 parties d'eau à 14 degrés en dissolvent 0,57, et 3,03 à 99 degrés ; la solution aqueuse, faite à chaud, est franchement acide et laisse déposer, par un refroidissement brusque, des lamelles incolores. Il fond vers 250 degrés (G.), perd de l'eau et se transforme en anhydride. L'amalgame de sodium, en présence de l'alcool, produit une réduction complète avec régénération d'acide phtalique (Claus et Spruck). Il présente une stabilité remarquable vis-à-vis des oxydants. Chauffé avec de la potasse alcoolique, à 200 degrés, il se convertit en acide trichloroxyphtalique ; à 130 degrés, en présence du phosphore et de l'acide iodhydrique, il y a formation d'oxyde de tétrachloroxylène, $C^{16}H^4Cl^4O^2$, et de phtalide tétrachloré, $C^{16}H^2Cl^4O^4$. La poudre de zinc, en présence de l'acide acétique, produit exclusivement ce dernier composé.

Le *sel de potassium*, $C^{16}K^2Cl^4O^8$, cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool (Gr.).

Le *sel d'ammonium*, soluble dans l'eau, se change en sel acide, cristallisable en lamelles, lorsqu'on l'expose sous la cloche sulfurique.

Le *sel de calcium*, chauffé au rouge, fournit de l'anthraquinon perchloré, $C^{28}Cl^8O^4$.

Le *sel de baryum*, $C^{16}Ba^2Cl^4O^8 + 5\ Aq$, est un produit cristallin, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb*, obtenu par double décomposition, se présente sous forme d'un précipité cristallin, blanc, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'acide acétique.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}Cu^2Cl^4O^8 + 2\ H^2O^2$, est une poudre amorphe, d'un brun vert, insoluble dans l'eau, susceptible de se transformer à la longue en aiguilles microscopiques bleu vert.

Le *sel d'argent*, $C^{16}Ag^2Cl^4O^8$, est un précipité formé d'aiguilles microscopiques, notablement solubles dans l'eau, à peu près autant à froid qu'à chaud. Il est inaltérable à la lumière (Gr.).

L'*éter diméthylique*, $2\ C^2H^2(C^{16}H^2Cl^4O^8)$, en atomes :

$$C^{10}H^6Cl^4O^4 = C^8Cl^4O^4(CH^3)^2,$$

cristallise en gros prismes, fusibles à 92 degrés (Graebe).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{16}H^2Cl^4O^8)$, en atomes :

$$C^{10}H^6Cl^4O^4 = CO^2H.C^6Cl^4.CO^2.C^2H^5,$$

se forme lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide. Il fond à 94-95 degrés et se décompose vers 150 degrés en fournissant de l'anhydride tétrachlorophtalique.

L'*éther diéthylique*, $2\ C^4H^4(C^{16}H^2Cl^4O^8)$, en atomes :

$$C^{12}H^{10}Cl^4O^4 = C^8Cl^4O^4(C^2H^5)^2,$$

se prépare au moyen du sel d'argent et de l'éther éthyliodhydrique, ou avec le chlorure et l'éthylate de sodium. Il cristallise en grands prismes, fusibles à 60-60°,5. Avec le chlorure tètrachlorophtalique, on obtient parfois un isomère, cristallisable en tablettes, fusible à 124 degrés (Graebe).

L'*anhydride tétrachlorophtalique*, $C^{16}Cl^4O^6$, qui cristallise dans le système du prisme oblique, peut être sublimé en prismes ou en aiguilles. Il fond à 252 degrés (G.). Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther; l'eau bouillante l'attaque lentement, avec régénération de l'acide tétrachlorophtalique; cette transformation est rapide en présence des alcalis. Avec la limaille de zinc et l'acide acétique, il y a réduction et formation de phtalide tétrachloré; avec le perchlorure de phosphore, il se forme le chlorure $C^{16}Cl^6O^4$, et en présence d'un excès de réactif, le dérivé $C^{16}Cl^8O^2$.

Le *chlorure*, $C^{16}Cl^6O^4$, en atomes :

$$C^8Cl^6O^2 = C^6Cl^4 \left\langle \begin{matrix} CCl^2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle O,$$

a été préparé par Graebe en chauffant pendant deux heures, vers 200 degrés, des quantités équimoléculaires d'anhydride tétrachloré et de perchlorure de

phosphore. On retire par fractionnement un produit qui cristallise en grosses tablettes fusibles à 118 degrés, bouillant à 336 degrés, sous la pression de $0^m,733$.

Le *tétrachlorure*, $C^{16}Cl^8O^2$, en atomes :

$$C^8Cl^8O^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CCl^2\\CCl^2\end{matrix}\right\rangle O,$$

se prépare en chauffant pendant six heures, à 200 degrés, l'anhydride tétrachloré avec deux molécules de perchlorure ; on chasse l'oxychlorure formé et on fait cristalliser le résidu dans l'éther.

Il cristallise en rhomboèdres brillants, fondant à 140 degrés, très solubles dans l'éther, difficilement attaquables par la potasse alcoolique (Graebe).

Acides bromophtaliques.

Équiv... $C^{16}H^5BrO^8$.
Atom... $C^8H^5BrO^4 = C^6H^3Br(CO^2H)^2$.

I. — Acide (a-)bromophtalique.

$(CO^2H : CO^2H : Br = 1.2.4)$.

Syn. — *Acide β-bromophtalique, Acide phtalique parabromé.*

C.CO²H
CH C.CO²H
CH CH
CBr

Fig. 60.

Obtenu par Nourrisson en oxydant par le permanganate, en solution alcaline, l'acide p-bromo-o-toluylique.

Séché dans le vide sec, il fond à 168 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude. A la distillation, il fournit un anhydride fusible à 104 degrés, sublimable en aiguilles fondant à 106-108 degrés, bouillant à 297-301 degrés, donnant à chaud, avec la résorcine, une fluorescéine.

II. — Acide (v-)bromophtalique.

($CO^2H : CO^2H : Br = 1.2.3$).

C.CO²H
CH C.CO²H
CH CBr
CH

Fig. 61.

Résulte de l'oxydation par l'acide nitrique étendu de l'acide o-bromo-o-toluylique, $C^{16}H^7BrO^4$ (Racine) :

$$C^{16}H^7BrO^4 + 3\,O^2 = H^2O^2 + C^{16}H^5BrO^8.$$

Matthis est arrivé au même résultat en oxydant de l'α-bromonaphtaline. Il fond à 156-158 degrés.

L'*anhydride*, $C^{16}H^3BrO^6$, fond à 95 degrés (R.).

Le *bromophtalide*, $C^{16}H^5BrO^4$, prend naissance en même temps que l'acide bromé précédent ; on le sépare au moyen du carbonate de sodium, qui ne dissout que l'acide. Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 98-100 degrés, qu'on transforme aisément par oxydation en acide bromophtalique.

Un acide, isomérique ou identique avec le précédent, prend naissance, à côté d'une petite quantité de l'acide α, lorsqu'on chauffe l'acide phtalique avec du brome et de l'eau, à une température de 180-200 degrés (Faust, Pechmann). Il est pulvérulent, fusible à 138-140 degrés (P.), soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Traité en solution benzinique par le chlorure d'aluminium, il engendre l'acide bromobenzoylbenzoïque, que l'acide sulfurique transforme à l'ébullition en o-bromo-anthraquinon, fondant à 188 degrés.

Le *bromophtalate neutre de potassium*, $C^{16}H^3BrK^2O^8 + 2\,H^2O^2$, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^3BrBa^2O^8 + 2\,H^2O^2$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb* est un précipité cristallin, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^3BrCu^2O^8$, se présente sous la forme d'une poudre bleu clair, fort peu soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^3Ag^2BrO^8$, est un précipité caséeux, peu soluble dans l'eau.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{16}H^5BrO^8)$, est un liquide bouillant à 295 degrés, avec une légère décomposition (Faust).

L'*anhydride*, $C^{16}H^3BrO^6$, faiblement soluble dans l'eau, fond à 60-65 degrés (P.).

III. — Acide bromophtalique de Pechmann.

Un acide, isomérique ou identique avec l'acide α, prend naissance, d'après Pechmann, dans la bromuration de l'acide phtalique, à côté d'un peu d'acide (v-). Suivant Smith, le même corps se forme lorsqu'on oxyde par le permanganate, en solution alcaline, le tétrabromo-β-naphtol. Guareschi fait bouillir pendant trois heures la bromonitronaphtaline (fusible à 122°,5) avec une solution de permanganate de potassium; ou encore, attaque par une solution acétique d'acide chromique la dibromonaphtaline fondant à 130-131 degrés.

Cet acide cristallise en petites aiguilles prismatiques, fondant à 174-176 degrés, avec formation d'anhydride, Il est à peine soluble dans le chloroforme, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^3BrBa^2O^8$, est en lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau (G.).

L'*anhydride*, $C^{16}H^3BrO^6$, est en fines aiguilles, fusibles à 131-132 degrés, sublimables, solubles dans l'eau (G.).

En attaquant l'α-dibromonaphtaline par l'acide azotique, Guareschi a observé la formation d'un acide bromophtalique, fusible à 135 degrés, dont l'anhydride, sublimable en aiguilles, fondait à 207-208 degrés.

Acides dibromophtaliques.

Équiv... $C^{16}H^4Br^2O^8$.
Atom... $C^8H^4Br^2O^4 = C^6H^2Br^2(CO^2H)^2$.

I. — Acide diortho-dibromé.

C.CO²H
CBr 6 1 2 C.CO²H
CH 5 4 3 CBr
CH

Fig. 62.

Obtenu par Guareschi en faisant bouillir, pendant une demi-heure, 25 parties de (1.4-)dibromonaphtaline avec 250 parties d'acide azotique d'une densité de 1,4.

Poudre cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool, fondant vers 135 degrés, avec formation d'anhydride.

Le *dibromophtalate de sodium*, $C^{16}H^2Br^2Na^2O^8$, s'obtient sous forme d'ai-

guilles microscopiques, nacrées, lorsqu'on précipite par l'éther une dissolution alcoolique.

L'*anhydride*, $C^{16}H^2Br^2O^6$, se sublime en aiguilles nacrées, fusibles à 207°,5-208 degrés. Il se dissout peu dans l'éther, facilement dans l'alcool.

II. — Acide méta-dibromé.

Lorsqu'on chauffe pendant dix-huit heures, au réfrigérant à reflux, 5 grammes d'α-naphtol pentabromé avec 50 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1,15, on obtient des lamelles jaune d'or, fusibles à 265 degrés, constituant un tétrabromonaphtoquinon, $C^{20}H^2Br^4O^4$. Mais, si on effectue l'oxydation en vases clos, à 150 degrés, le noyau naphtalique est détruit et on obtient un acide phtalique dibromé, différent du précédent. Purifié par cristallisation dans l'éther et dans la ligroïne, il est sous forme d'aiguilles soyeuses, fondant à 206 degrés, avec formation de l'anhydride correspondant. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide et dans la ligroïne (Blümlein). Il fournit avec la résorcine une phtaléine dibromée, soluble en rouge dans les alcalis et douée d'une magnifique fluorescence verte.

Les *sels de baryum* et *de calcium*, $\overline{A}Ba^2$ et $\overline{A}Ca^2$, sont des précipités amorphes, devenant rapidement cristallins, fort peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^2Ag^2Br^2O^8$, est un précipité floconneux, qui cristallise dans l'eau chaude en lamelles.

L'*anhydride*, $C^{16}H^2Br^2O^6$, en atomes :

$$C^8H^2Br^2 = C^6H^2Br^2O^3\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O,$$

se sublime en larges lamelles, solubles dans l'alcool, fusibles à 208 degrés (B.).

Acide tribromophtalique.

Équiv... $C^{16}H^3Br^3O^8$.
Atom... $C^8H^3Br^3O^4 = C^6HBr^3(CO^2H)^2$.

Lorsqu'on fait bouillir pendant deux heures 10 grammes de β-naphtol pentabromé avec 100 centimètres cubes d'acide nitrique d'une densité de 1,15, on recueille des cristaux granuleux, fusibles à 104 degrés, constitués par un naphtoquinon tétrabromé ; chauffe-t-on ce dernier corps à 150 degrés, pendant quatre heures, avec 10 à 12 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,15, il subit une oxydation profonde ; on reprend par l'éther le produit de la réaction et on précipite par la ligroïne l'acide tribromé.

Il est en cristaux floconneux ou en lamelles argentées, fondant à 190-191 degrés, et perdant de l'eau à une température plus élevée. Il est soluble

dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'eau bouillante, à peine soluble dans l'eau froide et dans la ligroïne.

Le *tribromophtalate de baryum*, $C^8HBr^3Ba^2O^8 + 2\,H^2O^2$, est un précipité floconneux, cristallisable dans l'eau chaude en lamelles.

Le *sel de calcium*, $C^8HBr^3Ca^2O^8 + 2\,H^2O^2$, cristallise en lamelles, assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^8HBr^3Ag^2O^8$, est sous forme d'un précipité floconneux, peu soluble dans l'eau, même à chaud.

L'*anhydride*, $C^{16}HBr^3O^6$, se prépare en chauffant l'acide libre au-dessus de son point de fusion. Il se sublime alors en belles lamelles, fusibles à 157 degrés, volatiles sous décomposition. Il est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante reproduit son générateur.

Acide tétrabromophtalique.

Équiv... $C^{16}H^2Br^4O^8$.
Atom... $C^8H^2Br^4O^4 = C^6Br^4(CO^2H)^2$.

C.CO²H
CBr C.CO²H
CBr CBr
CBr

Fig. 63.

L'o-xylène tétrabromé, $C^{16}H^6Br^4$, n'est oxydé qu'incomplètement par l'acide nitrique ordinaire, même à des températures élevées; avec un acide concentré, il y a formation d'un dérivé bromonitré. Pour avoir une oxydation régulière, il faut chauffer, pendant cinq heures, à 170 degrés, 5 grammes de carbure bromé avec 10 grammes de brome et 50 centimètres cubes d'acide nitrique d'une densité de 1,15; après filtration et lavage, on dissout le résidu dans un alcali, et on précipite par un acide (Blümlein).

L'acide phtalique tétrabromé cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, fondant à 266 degrés, avec formation d'anhydride. Il est peu soluble dans la plupart des dissolvants.

Les sels alcalins sont seuls très solubles dans l'eau.

Les *sels de baryum* et *de calcium*, $C^{16}Ba^4Ba^2O^8$, $C^{16}Ba^4Ca^2O^8$, sont des précipités granuliformes, fort peu solubles dans l'eau bouillante.

L'*anhydride*, $C^{16}Br^4O^6$, en atomes :

$$C^8Br^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O,$$

est peu soluble dans les dissolvants. Il se sublime en aiguilles brillantes, fusibles à 258-259 degrés (B.).

Préparées avec les acides phtaliques bromés, les éosines correspondantes diffèrent peu entre elles; il en est de même avec les dérivés chlorés.

Toutefois, plus la substitution est avancée, plus la nuance de l'éosine tire sur le violet.

Acides nitrophtaliques.

I. — Acide (a-)nitrophtalique.

Équiv... $C^{16}H^5(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^8H^5(AzO^2)O^4 = C^6H^3(AzO^2)(CO^2H)^2$.

$(CO^2H : CO^2H : AzO^2 = 1.2.4)$.

Syn. — *Acide β-nitrophtalique, Acide isonitrophtalique.*

Fig. 64.

Il prend naissance, à côté de son isomère (v-), dans la nitration de l'acide phtalique (Millet). Hönig l'a préparé en chauffant en vase clos, à 140 degrés, pendant quatre heures, le p-nitrophtalide, $C^{16}H^5(AzO^4)O^4$, avec de l'acide nitrique étendu; on sature par la soude une partie de l'acide, et on épuise par l'éther.

Miller a vu que la nitration de l'acide phtalique par le mélange nitrosulfurique fournit un mélange d'acides isomériques α et β, accompagné d'acide picrique. On peut séparer le premier par des cristallisations réitérées dans l'eau bouillante, le second étant moins soluble et plus difficile à isoler, à cause des combinaisons qu'il forme avec l'acide picrique; on peut y parvenir en passant par le sel de baryum. Il est préférable d'opérer de la manière suivante :

On chauffe au bain-marie 50 grammes d'acide phtalique avec 75 grammes d'acide sulfurique et autant d'acide azotique fumant; après deux heures de chauffe, une partie de l'acide α se dépose en prismes brillants. Sa solution acide, après refroidissement, est-elle additionnée de 120 grammes d'eau, les deux isomères se précipitent (avec une quantité d'eau double, une partie de l'acide β resterait en dissolution). Pour effectuer la séparation, on recueille le précipité après douze heures de repos, et on l'épuise par l'éther. Celui-ci dissout surtout l'acide β et l'acide picrique, l'acide α, moins soluble, ne se dissolvant qu'en dernier lieu. Le résidu de la solution éthérée est repris par l'eau et soumis à la cristallisation. L'acide α, qui se dépose par concentration, est purifié par plusieurs cristallisations.

La purification de l'acide β, resté dans les eaux mères, est plus difficile, à cause de son affinité pour l'acide picrique. Pour y parvenir, on le dissout dans l'alcool à 97 degrés, après l'avoir desséché à 100 degrés, et on l'éthérifie au bain-marie au moyen d'un courant de gaz chlorhydrique; après trois heures d'action, il est transformé en éther neutre, alors que l'acide α, qu'il contient encore, ne fournit qu'un éther acide; ce dernier est enlevé par une lessive de soude, qui dissout également l'acide picrique. Il ne reste plus qu'à saponifier l'éther neutre. Pour cela, on le dissout dans le double de son poids d'alcool absolu, ou chauffé au bain-marie, et on ajoute 40 pour 100 de potasse solide, dissoute dans un peu moins de son poids d'eau : le β-nitrophtalate de potassium, insoluble dans l'alcool, se dépose à l'état incolore. On lave ce sel à l'alcool, on ajoute à sa dissolution aqueuse de l'acide chlorhydrique, et on épuise par l'éther (Miller).

L'acide(a-)nitrophtalique se dépose d'une solution aqueuse concentrée en petites aiguilles, retenant une molécule d'eau, remarquables par leur tendance à grimper le long des parois du cristallisoir. Ces cristaux, qui sont efflorescents, perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés, puis fondent à 161 degrés, pour se concréter à 118-119 degrés; à 160 degrés, il y a perte d'eau de constitution et formation d'anhydride.

Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peine soluble dans la benzine et le chloroforme. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se dédouble en acides carbonique et m-amidobenzoïque :

$$C^{16}H^5(AzO^4)O^4 + 3\,H^2 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{14}H^5(AzH^2)O^4.$$

La combinaison stanneuse double paraît toutefois contenir l'acide amidophtalique, le dédoublement n'ayant lieu que lorsqu'on la décompose par l'hydrogène sulfuré et qu'on concentre la solution chlorhydrique. L'éther β-amidophtalique, décrit par Baeyer, en même temps que l'acide β-oxyphtalique, est au contraire beaucoup plus stable; on l'obtient d'ailleurs aisément en réduisant l'éther diéthylique par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^3K^2(AzO^4)O^8$, est précipité de sa solution aqueuse par l'alcool en tables ou en aiguilles anhydres, microscopiques; il est à peine soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^3Ba^2(AzO^4)O^8 + 2\,H^2O^2$, se dépose en cristaux prismatiques lorsqu'on mélange une dissolution froide du sel ammoniacal avec du chlorure de baryum. A chaud, on n'obtient que des octaèdres rhombiques, anhydres, microscopiques. Bouilli avec de l'eau, dans laquelle il est fort peu soluble, il se transforme partiellement en sel acide, dans la proportion de $\frac{1}{11}$.

Le *sel de zinc*, obtenu par double décomposition, se comporte comme le précédent. Par le refroidissement d'une solution aqueuse, il se dépose en grands prismes jaunes, qui ont pour composition :

$$11\,C^{16}H^3Zn^2(AzO^4)O^8 + 2\,C^{16}H^4Zn(AzO^4)O^8 + 2\,H^2O^2.$$

Ce sel double ne se dissout que difficilement dans l'eau froide.

L'*éther monoéthylique*, $C^4H^4[C^{16}H^5(AzO^4)O^8]$, en atomes :

$$C^{10}H^9AzO^6 = OH.C^8H^3AzO^5.C^2H^5,$$

se forme en petites quantités lorsqu'on abandonne, pendant une heure environ, l'acide libre au contact de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. Cet éther acide cristallise en longues aiguilles minces, fusibles à 127-128 degrés, solubles dans les lessives alcalines. Le *sel d'argent* cristallise en longues et fines aiguilles, solubles dans l'eau.

L'*éther neutre*, $2\ C^4H^4[C^{16}H^5(AzO^4)O^8]$, en atomes :

$$C^{12}H^{13}AzO^6 = C^8H^3AzO^6(C^2H^5)^2,$$

est en tablettes brillantes, fusibles à 33-34 degrés; il est susceptible de rester longtemps en surfusion. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*anhydride*, $C^{16}H^3(AzO^4)O^6$, s'obtient en chauffant l'acide libre pendant longtemps à 170 degrés; on sublime alors le résidu dans un courant d'air, à 210 degrés.

Il est sous forme d'un agrégat cristallin, fusible à 114 degrés, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'éther. Il reproduit aisément son générateur.

I. — Acide (v-)nitrophtalique.

Équiv... $C^{16}H^5(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^8H^5(AzO^2)O^4 = C^6H^3(AzO^2)(CO^2H)^2$.

Syn. — *Acide α-nitrophtalique.*

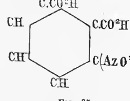


Fig. 65.

Cet acide, connu depuis longtemps, a été signalé en premier lieu par Marignac et par Laurent, dans les produits d'oxydation de la naphtaline. Il a été obtenu :

Par Faust, en attaquant l'acide phtalique par le mélange nitrosulfurique;

Par Aguiar, Beilstein et Kurbatow, en oxydant au moyen de l'acide azotique l'α-dinitronaphtaline;

Par Guareschi, en oxydant par le permanganate de potassium l'α-nitronaphtaline.

Pour le préparer, on dissout 1 partie de nitrophtaline dans 7 parties d'acide acétique à 90 pour 100, on ajoute peu à peu 5 parties d'acide chromique, on précipite par l'eau, puis on agite la solution aqueuse avec du choloroforme, pour enlever un aldéhyde nitrophtalique, et on précipite par le carbonate de baryum. Il se fait du nitrophtalate de baryum, qu'on décompose par la soude; on acidifie et on agite avec de l'éther (B. et K.).

On peut aussi le préparer en prenant pour point de départ l'acide phtalique, comme on l'a vu plus haut.

Il cristallise, d'après Laurent, en tables rhomboïdales, jaunâtres, dérivant d'un prisme appartenant au système monoclinique; mais, ordinairement, par la troncture des angles aigus du rhombe, ces tables deviennent hexagonales, et la plupart des cristaux sont hémitropiques. Il fond à 219-220 degrés (Claus, May); d'après Miller, sa fusion a lieu à 218 degrés, et sa déshydratation commence à ce moment. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, à peine soluble dans le chloroforme. Chauffé graduellement dans un tube, il perd de l'eau et donne un sublimé d'anhydride; mais, lorsqu'on le chauffe brusquement, il se charbonne et dégage des vapeurs nitreuses.

D'après Aguiar, 100 parties d'acide acétique en prennent 7,5 parties, à la température de 26 degrés.

Les sels ont été étudiés par Laurent, Faust, Miller et Aguiar.

Le *sel neutre d'ammonium*, $C^{16}H^3(AzH^4)^2(AzO^4)O^8$, cristallise en prismes orthorhombiques, très solubles dans l'eau. Il donne, avec le chlorure de baryum, même très étendu et bouillant, un précipité blanc, cristallin; avec les chlorures de calcium et de strontium, un précipité blanc, si la dissolution n'est pas trop étendue; avec le nitrate mercureux, les nitrates d'argent et de plomb, des précipités blancs; pas de précipités avec les sulfates de magnésie, de fer et de cuivre (L.).

Le *sel acide d'ammonium*, $C^{16}H^4(AzH^4)(AzO^4)O^8 + 2\,H^2O^2$, se dépose lorsqu'on ajoute un peu d'acide nitrique dans une solution aqueuse du sel neutre. Il se présente sous forme de prismes terminés par des pyramides, ou en tables rhomboïdales, qui ne perdent pas d'eau, même à 120 degrés. Chauffé graduellement, il entre en fusion, perd de l'eau et se convertit en nitrophtalimide.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{16}H^3K^2(AzO^4)O^8 + H^2O^2$, est très soluble dans l'eau. Il se dépose à l'état anhydre dans l'alcool chaud à 90 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^3Ba^2(AzO^4)O^8$, peut être obtenu sous forme de lamelles microscopiques, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, sans décomposition (Miller, Aguiar). Il se décompose à une forte chaleur, sans faire explosion.

Le *sel de zinc*, $C^{24}H^3Zn^2(AzO^4)O^8$, cristallise en aiguilles, plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude (M.).

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^3Pb^2(AzO^4)O^8 + 3$ Aq, est sous forme d'un précipité peu soluble.

Lorsqu'on verse de l'acétate de plomb dans une solution aqueuse de nitrophtalate d'ammonium, il se fait un précipité floconneux, qui se transforme à

l'ébullition en une poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau, constituant un *sous-sel,* ayant pour formule :

$$C^{16}H^3Pb^3(AzO^4)O^8 + 2PbO.$$

Le *sel d'argent,* $C^{16}H^3Ag^2(AzO^4)O^8$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, qui se décompose brusquement à chaud, avec production de lumière (L.).

L'*éther monoéthylique,* $C^4H^4[C^{16}H^5(AzO^4)O^8]$, en atomes :

$$C^{10}H^9Az^2O^6 = C^8H^4AzO^6.C^2H^5,$$

a été préparé par Faust et Miller, en traitant directement l'acide par l'alcool et l'acide chlorhydrique. Il se dépose dans l'eau chaude en longues aiguilles, fusibles à 110°,5. Le *sel barytique* cristallise en colonnettes, très solubles dans l'eau; le *sel d'argent,* $C^{20}H^8AgAzO^{12}$, cristallise dans l'eau chaude en aiguilles qui détonent sous l'influence de la chaleur.

L'*éther diéthylique,* $C^{24}H^{13}AzO^{12}$, en atomes :

$$C^{12}H^{13}AzO^6 = C^8H^3AzO^4(C^2H^5)^2,$$

se forme lorsqu'on fait réagir l'éther éthyliodhydrique sur le sel d'argent (Miller). Il cristallise dans l'alcool en longs prismes rhombiques, fusibles à 45 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*anhydride nitrophtalique,* ou *acide nitrophtalique anhydre* de Laurent, fond à 163-164 degrés (Græff).

Acides dinitronaphtaliques.

Équiv... $C^{16}H^4Az^2O^{16} = C^{16}H^4(AzO^4)^2O^8$.
Atom... $C^8H^4Az^2O^8 = C^6H^2(AzO^2)^2(CO^2H)^2$.

1° ACIDE α.

C.CO²H
CH
C.CO²H
C(AzO²)
C(AzO²)
CH
1
2
3
4
5
6

Fig. 66.

Obtenu par Beilstein et Kurbatow, en chauffant en vase clos, vers 150 degrés, la β-dinitronaphtaline avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,15; il se forme en même temps de l'acide dinitrobenzoïque et un peu d'acide picrique. Le contenu des tubes est évaporé, on reprend le résidu par l'eau, et on le fait

bouillir avec de l'acétate de plomb, en quantité insuffisante pour laisser en dissolution un peu d'acide mononitré; on décompose le précipité par le carbonate de potassium.

Merz et Weith oxydent l'α-bromotétranitronaphtaline, à une température de 150 degrés, avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,15, ou mieux l'α-tétranitronaphtol, à 100 degrés, avec un acide d'une densité de 1,2.

Racine chauffe à 170 degrés, avec de l'acide nitrique étendu, l'acide o-p-dinitro-o-toluylique.

Il cristallise dans l'eau en gros prismes fusibles à 226 degrés, insolubles dans le sulfure de carbone, la ligroïne et la benzine, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se convertit en acide (s-)m-diamidobenzoïque.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{2}Ca^{2}Az^{2}O^{16}$, est peu soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{2}Ba^{2}Az^{2}O^{16}$, est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu.

L'éther monoéthylique, $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{4}Az^{2}O^{16})$, en atomes :

$$C^{10}H^{8}Az^{2}O^{8} = C^{8}H^{3}Az^{2}O^{8}.C^{2}H^{5},$$

s'obtient en traitant l'acide libre par l'alcool et l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans le chloroforme en aiguilles fusibles à 186-187 degrés (B. et K.). Il est peu soluble dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool.

2° ACIDE β.

C.CO²H (1)
C(AzO²) (6) — C.CO²H (2)
CH (5) — C(AzO²) (3)
CH (4)

FIG. 67.

Obtenu par Merz et Weith, en chauffant, pendant cinq à six heures, la β-tétrabromonaphtaline avec de l'acide azotique d'une densité de 1,2, à une température de 165 degrés.

Il cristallise dans l'éther, additionné de ligroïne, en longues aiguilles, très fines, fusibles à 200 degrés; il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide p-diamidobenzoïque.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{2}Ba^{2}Az^{2}O^{16}$, est sous forme d'une poudre cristalline,

qu'on obtient en précipitant une solution aqueuse et chaude de l'acide par l'acétate de baryum.

Un *acide dinitronaphtalique*, isomérique ou identique avec le précédent, a été isolé par Engelhardt et Latschinow, au milieu d'autres produits, en faisant bouillir l'acide nitranisique avec un mélange formé à parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique d'une densité de 40 degrés (B.). Il cristallise dans l'eau en tablettes rhombiques, peu solubles.

Le *sel d'ammonium* est en aiguilles minces, jaunes, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{2}Ba^{2}(AzO^{4})^{2}O^{8}$, est à peine soluble dans l'eau, même à chaud.

Acide chloronitrophtalique.

Équiv... $C^{16}H^{4}Cl(AzO^{4})O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{4}ClAzO^{6} = C^{6}H^{2}Cl(AzO^{2})(CO^{2}H)^{2}$.

Ce dérivé bisubstitué a été préparé par Atterberg en oxydant par l'acide nitrique la γ-dichloronaphtaline. Il paraît également se former lorsqu'on oxyde de la même manière l'α-chloronaphtaline, $C^{20}H^{7}Cl$, et le tétrachlorure de la γ-dichloronaphtaline.

L'*anhydride* se forme par sublimation, mais en se décomposant partiellement.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{16}H^{2}K^{2}Cl(AzO^{4})O^{8}$, est en gros cristaux, qui font explosion au-dessus de 300 degrés.

L'*acide trichloronitrophtalique*, $C^{16}H^{2}Cl^{3}(AzO^{4})O^{8}$, a été préparé par Atterberg et Widman en oxydant par l'acide nitrique l'α-trichloronaphtaline.

Acide bromonitrophtalique.

Équiv... $C^{16}H^{4}Br(AzO^{4})O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{4}BrAzO^{6} = C^{6}H^{2}Br(AzO^{2})(CO^{2}H)^{2}$.

Fig. 68.

Il prend naissance, en même temps que l'acide dibromophtalique, lorsqu'on fait bouillir, pendant une demi-heure, 25 grammes de dibromonaphtaline (1.4), avec 230 grammes d'acide azotique d'une densité de 1,4. L'acide dibromé, moins soluble, cristallise en premier lieu.

Le *sel sodique*, $C^{16}H^2Na^2Br(AzO^4)O^8$ (à 120 degrés), est une poudre cristalline, jaune, peu soluble dans l'eau.

Acides sulfophtaliques.

Équiv... $C^{16}H^6S^2O^{14} + H^2O^2$.
Atom... $C^8H^6SO^7 = SO^3H.C^6H^3(CO^2H)^2 + H^2O^2$.

1° ACIDE (a-)(γ-).

($CO^2H : CO^2H : SO^3H = 1.2.4$).

SYN. — *Acide β-sulfophtalique.*

C.CO²H
1
CH 6 — 2 C.CO²H
CH 5 — 3 CH
4
C.SO³H

FIG. 69.

Lœw l'a découvert en faisant arriver des vapeurs d'anhydride sulfurique sur de l'acide phtalique; le mélange est ensuite chauffé en tubes scellés, à 100 degrés. Graebe a préparé le même corps en traitant à chaud 1 partie d'acide dinitro-α-naphtolsulfoné (jaune de naphtol S) avec 3 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,3. On obtient finalement un sirop jaunâtre, incristallisable, qu'on transforme en sel barytique; on précipite le baryum par l'acide sulfurique, puis on dessèche à 90-95 degrés.

Pour le préparer, Rée dissout l'anhydride phtalique dans une fois et demie son poids d'acide sulfurique fumant, contenant 25 pour 100 d'anhydride. On chauffe le tout à 210 degrés dans un courant d'anhydride sulfurique, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, dissoute dans l'eau, ne cède plus d'acide phtalique à l'éther. On isole l'acide sulfoné en passant par le sel de baryum, qu'on purifie par quelques cristallisations dans l'eau bouillante, avant de le décomposer par l'acide sulfurique.

Il se dépose par l'évaporation de ses solutions sous forme d'une masse cristalline, qui retient une molécule d'eau. Il fond à 138-140 degrés; il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé pendant longtemps à 140 degrés, il perd son eau de cristallisation et se convertit en un sirop brunâtre, incristallisable; chauffé à 180 degrés, il perd une nouvelle molécule d'eau et se transforme en une masse hygroscopique, d'un brun foncé, ayant la composition d'un anhydride, $C^{16}H^4S^2O^{12}$, en atomes :

$$C^8H^4SO^6 = C^6H^3(SO^3H)\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O.$$

Chauffé avec 2 ou 3 parties de soude caustique, à 150-175 degrés, il fournit l'acide oxyphtalique de Baeyer. Lorsqu'on fond un mélange de sulfophtalate de potassium sec avec du formiate de sodium, selon la méthode de V. Meyer, on obtient de l'acide trimellique, accompagné d'un peu d'acide isophtalique (R.).

Le *sel neutre d'ammonium*, $C^{16}H^4(AzH^4)^2S^2O^{14} + 3Aq$, forme des aiguilles groupées en étoiles. Chauffé vers 190 degrés, il se transforme en phtalimidesulfonate d'ammonium, corps qui cristallise en petits prismes, qu'une température plus élevée décompose avec production de phtalimide.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^4K^2S^2O^{14}$, est très soluble dans l'eau; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse sous forme d'une huile, qui cristallise lentement.

Le *sel acide*, $C^{16}H^5KS^2O^{14} + 2H^2O^2$, en atomes :

$$C^6H^3(CO^2H)^2SO^3K + 2H^2O,$$

cristallise sous forme de longues aiguilles brillantes, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, perdant leur eau de cristallisation à 150 degrés.

Les *sels neutres de sodium* et *de calcium* sont également très solubles dans l'eau.

Le *sel neutre de baryum*, $C^{16}H^4Ba^2S^2O^{14} + 2H^2O^2$, en atomes :

$$C^6H^3(CO^2H)\left\langle\begin{matrix}SO^3\\CO^2\end{matrix}\right\rangle Ba + 2H^2O,$$

cristallise en grandes aiguilles, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, qui se déshydratent à 150 degrés. On l'obtient en traitant le *sel neutre* de *Graebe* par une quantité convenable d'acide chlorhydrique. Ce dernier sel, $C^{16}H^3Ba^3C^2O^{14} + 2H^2O^2$, ne perd son eau de cristallisation qu'à 250-260 degrés.

Le *chlorure sulfophtalique*, $C^{16}H^5S^2O^{12}Cl$, en atomes :

$$C^6H^3(CO^2H)^2SO^2Cl,$$

s'obtient en chauffant l'acide sulfoné avec trois molécules de perchlorure de phosphore. En reprenant le produit de la réaction par l'eau et l'éther, on recueille finalement une poudre blanche, formée de prismes microscopiques, fondant à 167-170 degrés, en se décomposant. Ce chlorure est très soluble dans l'alcool, dans l'éther et l'acétone, fort peu dans le chloroforme, insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole.

Le *trichlorure sulfophtalique*, $C^{16}H^3S^2O^8Cl^3$, en atomes :

$$C^8H^3SCl^3O^4 = SO^2Cl.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}CCl^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O,$$

a été préparé par Rée en chauffant en tubes scellés, à 150 degrés, l'acide sulfoné avec quatre molécules de perchlorure. Après avoir chassé l'oxychlorure, il reste

un liquide huileux, que l'eau froide transforme en monochlorure, et l'eau bouillante en acide sulfophtalique. Chauffé à 200 degrés avec une molécule de perchlorure de phosphore, il se dédouble en chlorure de thionyle et en chlorure de β-chlorophtalyle :

$$C^{16}H^3S^2Cl^3O^8 + PhCl^5 = S^2O^4Cl^2 + C^{16}H^2ClO^4Cl^2.$$

2° ACIDE β-(m-)SULFONÉ

On dissout 10 grammes de β-naphtaline-sulfamide dans 1 litre d'eau, contenant 7 grammes de potasse caustique ; on ajoute 48 grammes de permanganate de potassium, également dissous dans un litre d'eau. A une température de 100 degrés, la réduction est complète en trente heures ; on filtre, on concentre au quart et on acidule par l'acide chlorhydrique. Il se dépose des cristaux prismatiques d'un sel potassique répondant à la formule :

$$C^{16}H^4K^2S^2O^{14} + 2H^2O^2.$$

Ce corps, qui est soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool, décompose le carbonate sodique. C'est le β-sulfophtalate dipotassique de Comstock.

3° ACIDE α-(v-)SULFONÉ.

On traite 10 grammes d'α-naphtaline-sulfamide, $C^{20}H^7(AzH^2)S^2O^4$, par 48 grammes de permanganate de potassium, le tout dissous dans un litre d'eau et chauffé à 100 degrés, jusqu'à complète réduction. Le liquide est filtré, évaporé au quart, acidulé et traité par l'éther pour enlever l'acide phtalique régénéré. On peut aussi attaquer à 100 degrés par l'acide chlorhydrique le sulfinide phtalique (Stockes).

L'*α-sulfophtalate neutre de baryum*, $C^{16}H^3Ba^3S^2O^{14} + 4H^2O^2$, se prépare en saturant la solution aqueuse de l'acide par le carbonate de baryum. Il se dépose par le refroidissement en aiguilles transparentes ; il perd sept équivalents d'eau à 150 degrés et le dernier vers 250 degrés seulement. Il est très soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^4Pb^2S^2O^{14} + 3$ Aq, s'obtient en saturant à l'ébullition la solution aqueuse par le carbonate de plomb. Il se dépose par le refroidissement en petits cristaux prismatiques.

Le *sel d'argent et de potassium*, $C^{16}H^3KAg^2S^2O^{14} + 2H^2O^2$, a été préparé par Stockes en traitant le sel de potassium par le nitrate d'argent. Il est insoluble dans l'eau et devient anhydre à 100 degrés.

II

ACIDE MÉTAPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{6}O^{8} = C^{16}H^{6}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{8}H^{6}O^{4} = C^{6}H^{4}(CO^{2}H)^{2}$.

SYN. — *Acide isophtalique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on oxyde, par le mélange chromique, le m-xylène (Fittig et Velguth) ou l'acide m-toluique (Weith et Landolt) ;

2° Le *nitrile isophtalique* se forme lorsqu'on chauffe avec du cyanure de potassium le m-benzoldisulfonate de potassium, le m-bromobenzolsulfonate (Barth et Senhofer, Meyer et Stüber, Limpricht). Le même corps se forme, en petite quantité, lorsqu'on distille avec de la poudre de cuivre l'essence de moutarde m-phénylée (Billeter et Steiner) ;

3° L'*éther isophtalique* apparaît dans le traitement de la m-dibromobenzine par l'éther chloroxycarbonique et l'amalgame de sodium à 1 pour 100, selon la méthode de Wurtz : le premier produit de la réaction est de l'acide m-bromobenzoïque, qu'un excès d'éther transforme en acide isophtalique ;

4° Lorsqu'on fond avec du formiate de sodium : le sulfobenzoate de potassium (Meyer), le benzoate de potassium (Richter), le disulfobenzoate de potassium (B. et S.). Il suffit même de chauffer seul le benzoate de sodium pour obtenir de l'acide isophtalique (Conrad) ;

5° Dans l'attaque par l'acide sulfurique de l'acide hydropyromellitique, $C^{20}H^{10}O^{16}$, ou de l'acide hydroprehnique (Bayer) ;

6° Lorsqu'on oxyde l'acide xylidique, $C^{16}H^{8}O^{4}$, par le permanganate de potassium ; mais il y a d'abord formation d'acide trimellique, $C^{18}H^{6}O^{12}$ (Krinos) :

$$C^{18}H^{6}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{16}H^{6}O^{8};$$

7° En transformant l'acide m-amidobenzoïque en acide m-cyanobenzoïque, $C^{14}H^{5}(C^{2}Az)O^{4}$, qu'on saponifie ensuite par une lessive de soude (Sandmeyer) :

$$C^{14}H^{5}(C^{2}Az)O^{4} + 2H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{16}H^{6}O^{8};$$

8° Lorsqu'on oxyde la colophane par l'acide nitrique, il y a production simultanée d'acides trimellique et isophtalique (Schreder).

Pour préparer l'acide isophtalique par ce dernier procédé, on fait bouillir 100 grammes de colophane en poudre avec 2 litres d'acide nitrique ordi-

naire, étendu de deux fois son volume d'eau, dans une cornue d'une dizaine de litres de capacité, à col relevé; après sept ou huit heures d'ébullition, alors que la mousse a cessé de se produire, on reprend l'opération en ajoutant successivement l'acide dilué et la colophane, jusqu'à ce qu'on ait introduit un kilogramme de cette dernière. On obtient finalement un liquide jaune clair, qu'on concentre par distillation pour enlever la majeure partie de l'acide; on verse le résidu dans dix à douze fois son volume d'eau, on filtre et on concentre en consistance sirupeuse; il se dépose une bouillie qu'on filtre à la trompe, formée d'une portion peu soluble dans l'eau bouillante, et d'une portion très soluble : la première est l'acide isophtalique, la seconde, l'acide trimellique. On les sépare par cristallisations fractionnées. Ce procédé est économique, mais il est long à exécuter.

Kipping remplace l'oxydation du métaxylène par l'acide chromique, oxydation lente et difficile, par le procédé suivant, qui fournit le rendement théorique : on oxyde à froid par le mélange chromique l'éther métaxylène-diéthylique, $2C^4H^4(C^{16}H^6O^4)$, en atomes :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2.OC^2H^5 \\ CH^2.OC^2H^5, \end{cases}$$

qu'on obtient facilement en chauffant avec la potasse alcoolique le produit brut de l'action du brome sur le métaxylène, à une température de 125 degrés (bromure de xylylène).

PROPRIÉTÉS.

L'acide isophtalique cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles capillaires, qui peuvent atteindre plus d'un pouce de longueur. Il fond un peu au-dessus de 300 degrés, puis se sublime, sous forme d'anhydride, à la manière de l'acide phtalique ordinaire; il se différencie également de ce dernier en ce qu'il ne donne pas de dérivé avec l'aniline. Il est très peu soluble dans l'eau, car il exige 7800 parties d'eau pour se dissoudre à 25 degrés et 460 parties d'eau bouillante; par contre, il est assez soluble dans l'alcool (Fittig, Storrs). Suivant Colson, sa chaleur de neutralisation par la soude est plus grande que celle qui correspond à l'acide téréphtalique :

1° Acide m-phtalique (solide) + $2NaHO^2$ dissous
= m-phtalate neutre dissous + H^2O^2......... $+ 17^{Cal},3$

2° Acide p-phtalique (solide) + $2NaHO^2$ dissous
= p-phtalate neutre dissous + H^2O^2.......... $+ 16^{Cal},3$

Chaleur de dissolution des phtalates neutres desséchés à 100 degrés :

1 molécule d'o-phtalate,	$C^{16}H^4Na^2O^8$,	dégage	$+ 0^{Cal},24$
— de p-phtalate	—	—	$-0^{Cal},60$
— de m-phtalate	—	—	$- 0^{Cal},80$

D'où l'on déduit :

	Eau. Liquide.	Eau. Solide.
	—	—
o-phtalate solide	31,6	28,8
p-phtalate —	26,9	24,1
m-phtalate —	28,1	25,2

ISOPHTALATES.

Les isophtalates ont été étudiés par Fittig et Velguth, Kelbe, Heintze, Rahnenführer.

L'*isophtalate neutre de potassium*, $C^{16}H^4K^2O^8$, est très soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, plus soluble que les sels correspondants des isomères, se sépare à chaud, par évaporation, en fines aiguilles, à peu près aussi solubles à froid qu'à chaud (F. et V.). Il retient cinq équivalents d'eau de cristallisation.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^4Ba^2O^8 + 3H^2O^2$, se dépose d'une dissolution concentrée en fines aiguilles, très solubles dans l'eau, caractère qui le distingue nettement des o- et p-phtalates de baryum, beaucoup moins solubles (F. et V.). Kelbe admet seulement cinq équivalents d'eau de cristallisation; mais ce sel s'effleurit rapidement à l'air. Suivant Heintze, le sel à trois molécules d'eau cristallise en prismes qui appartiennent au système triclinique.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^4Ag^2O^8$, est un précipité amorphe, anhydre, qui se gonfle sous l'influence de la chaleur. Il est à peine soluble dans l'eau.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{16}H^6O^8)$, en atomes:

$$C^{10}H^{10}O^4 = C^8H^4O^4(CH^3)^2,$$

se prépare au moyen du sel précédent et de l'éther méthyliodhydrique. Il cristallise dans l'alcool aqueux en fines aiguilles, distillables sans décomposition, fusibles à 64-65 degrés (Baeyer).

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{16}H^6O^8)$, en atomes :

$$C^{12}H^{14}O^4 = C^8H^4O^4(C^2H^5)^2,$$

a été préparé par Fittig en traitant l'acide par l'alcool et l'acide chlorhydrique. C'est un liquide qui cristallise au voisinage de zéro ; il est plus dense que l'eau et bout à 285 degrés.

Le *chlorure isophtalique*, $C^{16}H^4Cl^2O^4$, a été préparé par Schreder en chauffant en vase clos, vers 200 degrés, l'acide libre avec le perchlorure de phosphore.

Masse cristalline, fusible à 410 degrés, bouillant à 276 degrés.

ACIDE TÉTRAHYDRO-ISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^8$.
Atom... $C^8H^{10}O^4 = C^6H^8(CO^2H)^2$.

Préparé par Baeyer en faisant réagir à l'ébullition, en présence de l'eau, l'amalgame de sodium sur l'acide isophtalique.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 199 degrés, assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, amorphe.

L'*éther diméthylique* est un liquide huileux, incristallisable.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE ISOPHTALIQUE

ACIDE (S-)CHLORISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^5ClO^8 + Aq$.
Atom... $C^8H^5ClO^4 + 1/2\,H^2O = C^6H^3Cl(CO^2H)^2 + 1/2\,H^2O$.

C.CO²H
1
CH 6
2 CH
CCl 5
3 C.CO²H
4
CH

Fig. 70.

On ajoute à une solution aqueuse et fortement refroidie de chlorhydrate d'amido-isophtalique (s-) une molécule de nitrite de potassium. Il se précipite bientôt de l'acide diazo-isophtalique, qu'on dissout à froid dans l'acide chlorhydrique fumant; on chauffe ensuite, tant qu'il se dégage de l'azote. On évapore, on reprend par l'eau, on filtre et on fait recristalliser le produit dans l'eau bouillante, avec addition de noir animal lavé. Par le refroidissement, il se dépose un mélange d'acide isophtalique chloré et d'acide oxy-isophtalique. Pour effectuer la séparation, on réduit le tout dans l'eau chaude, on neutralise par le carbonate de calcium, et on fait bouillir pendant quelques instants avec de la chaux : l'acide oxy-isophtalique se transforme en sel basique insoluble, tandis que la solution filtrée fournit par concentration du chloroisophtalate de calcium pur, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorisophtalique symétrique, ainsi préparé, cristallise dans l'eau en longues aiguilles, très fines, retenant sous la cloche sulfurique un équivalent d'eau. Il fond à 278 degrés; à la température de 15 degrés, il exige 3450 parties d'eau pour se dissoudre; il ne perd son eau de cristallisation qu'à 120 degrés.

Les *sels de potassium* et *de sodium*, $C^{16}H^3K^2ClO^8$, $C^{16}H^3ClNa^2O^8$ (à 140 degrés), se déposent sous forme de petites aiguilles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de magnésium*, $C^{16}H^3ClMg^2O + 7H^2O^2$, cristallise en aiguilles fines ou en tablettes rectangulaires.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^3ClCa^2O^8 + H^2O^2$, est en petits prismes, qui exigent, à 15 degrés, 28,2 parties d'eau pour se dissoudre.

Le *sel de strontium*, $C^{16}H^3ClSr^2O^8 + H^2O^2$, retient, comme le sel précédent, une molécule d'eau sous la cloche sulfurique. Il est en aiguilles fines, capillaires, exigeant 108 parties d'eau pour se dissoudre, à la température de 15 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^3ClBr^2O^8 + 2H^2O^2$, est en fines aiguilles qui exigent 71 parties d'eau à 15 degrés pour se dissoudre.

Le *sel de cadmium*, $C^{16}H^3ClCd^2O^8$ (à 150 degrés), cristallise également en fines aiguilles, solubles dans 330 parties d'eau à 15 degrés.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^3ClCu^2O^8$ (à 130 degrés), est un précipité bleu, cristallin, insoluble dans l'eau. Il est anhydre et se colore en vert sous l'influence de la chaleur.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^3ClAg^2O^8$, se prépare par double décomposition. C'est un précipité amorphe, soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de cristaux anhydres.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{16}HClO^8)$, en atomes :

$$C^{12}H^{13}ClO^4 = C^8H^3ClO^4(C^2H^5)^2,$$

a été obtenu par Beyer en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de l'acide. Il est en prismes courts, diffus, fusibles à 45 degrés.

ACIDE BROMO-ISOPHTALIQUE SYMÉTRIQUE.

Équiv... $C^{16}H^5BrO^8$.
Atom... $C^8H^5BrO^4$.

$(CO^2H : CO^2H : Br = 1.3.5)$.

On chauffe avec du brome l'acide nitrophtalique correspondant : le groupe (AzO^4) est éliminé et remplacé par du brome, à une température de 300 degrés (Claus et Wyndham).

L'acide bromo-isophtalique cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles à 155 degrés, facilement sublimables. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Le *sel de calcium*, assez soluble, cristallise en aiguilles incolores.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, volumineux, qui brunit à la lumière (Cl. et W.).

ACIDE α-IODO-ISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^5IO^8$.
Atom... $C^8H^5IO^4$.

Fig. 71.

Obtenu par Klingel en oxydant par l'acide chromique une solution acétique de m-acétyl-o-iodotoluol, $C^4H^2O^2(C^{14}H^7I)$.

Il cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles fusibles à 203-204 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, ainsi que dans le chloroforme chaud; il se sublime en flocons cristallins.

L'amalgame de sodium le convertit en acide benzoïque. Chauffé en tubes scellés, à 180-200 degrés, pendant cinq ou six heures avec une solution de potasse saturée à chaud, il donne, non un acide oxyphtalique, mais de l'acide p-oxybenzoïque.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^3IBa^2O^8$, cristallise en fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition.

ACIDES NITRO-ISOPHTALIQUES.

Équiv... $C^{16}H^5(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^8H^5(AzO^2)O^4 = C^6H^3(AzO^2)(CO^2H)^2$.

1° *Acide* (s-)(α-)*nitro-isophtalique*.

Équiv... $C^{16}H^5(AzO^4)O^8 + 3Aq$.
Atom... $C^8H^5(AzO^2)O^4 + 1\,1/2\,H^2O$.

Syn. — *Acide nitro-isophtalique symétrique, Acide γ-nitré.*

Fig. 72.

Lorsqu'on dissout l'acide isophtalique dans dix fois son poids d'acide nitrique fumant et qu'on chauffe jusqu'à ce que l'eau ne précipite plus rien,

il ne se forme qu'un dérivé nitré, l'acide nitro-isophtalique symétrique de Fittig et Storrs (Claus et Wyndham). On évapore au bain-marie et on fait cristalliser plusieurs fois le résidu dans l'eau bouillante. On peut aussi, ce qui est même préférable, passer par le sel de calcium, qui est peu soluble.

L'acide nitré cristallise dans l'eau ou dans l'alcool en grandes lames minces, incolores, très solubles à chaud dans ces deux dissolvants. Il fond à 248-249 degrés (F. et S.).

1 partie d'acide se dissout à 15 degrés dans 685 parties d'eau ; à 16 degrés, dans 585 parties ; à 99 degrés, dans 1,23 partie seulement (Beyer).

Le *sel d'ammonium neutre*, $C^{16}H^3(AzO^4)(AzH^4)^2O^8$, cristallise dans l'eau en lamelles brillantes, et se transforme en *sel acide* par concentration au bain-marie de ses solutions aqueuses (B.).

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^3K^2(AzO^4)O^8 + 3\,Aq$, est extrêmement soluble dans l'eau ; il se dissout à 15 degrés dans 134 parties d'alcool à 80 degrés ; ce dissolvant l'abandonne en fines aiguilles, qui perdent à 100 degrés une molécule d'eau, en se colorant en jaune (B.).

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^3Na^2(AzO^4)O^8 + H^2O^2$, cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles incolores, solubles dans 312 parties d'alcool à 80 degrés. Il ne perd pas d'eau à 100 degrés, se colore en jaune rougeâtre vers 160 degrés et détone à une température un peu plus élevée (B.).

Le *sel de magnésium*, $C^{16}H^3Mg^2(AzO^4)O^8 + 5\,H^2O^2$, se présente sous forme de croûtes cristallines, incolores, solubles à 15 degrés dans 46,5 parties d'eau. Il perd une partie de son eau de cristallisation dans l'air sec (B.).

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^3Ca^2(AzO^4)O^8 + 7\,Aq$, cristallise en mamelons incolores, peu solubles, devenant rougeâtres à la lumière (F. et S.). Il exige à 15 degrés 140 parties d'eau pour se dissoudre (B.).

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^3Ba^2(AzO^4)O^8 + 5\,Aq$, cristallise dans l'obscurité en belles aiguilles brillantes ; à la lumière, il prend une teinte rouge, alors que l'eau mère reste incolore (F. et S.). Il se dissout dans 117 parties d'eau à 15 degrés (B.).

Le *sel de strontium*, $C^{16}H^3St^2(AzO^4)O^8 + 9\,Aq$, cristallise en beaux prismes étoilés, colorables à la lumière en violet, solubles dans 212 parties d'eau à 15 degrés. Il perd une molécule d'eau dans l'air sec et se colore en jaune à 100 degrés (B.).

Le *sel de cadmium*, $C^{16}H^3Cd^2(AzO^4)O^8 + 2\,H^2O^2$, est en fines aiguilles incolores, solubles à 15 degrés dans 133 parties d'eau, perdant à 100 degrés les trois quarts de son eau de cristallisation (B.).

Le *sel de zinc*, $C^{16}H^3Zn^2(AzO^4)O^8 + H^2O^2$, est sous forme de cristaux mal définis, exigeant à 15 degrés 182 parties d'eau pour se dissoudre (B.).

Le *sel de plomb*, obtenu en traitant le sel de potassium par l'acétate de plomb, est un précipité gélatineux, insoluble dans l'eau, devenant cependant peu à peu cristallin. Il est basique et paraît répondre à la formule :

$$C^{16}H^3Pb^2(AzO^4)O^8 + 1/2\,PbO.$$

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^3Cu^2(AzO^4)O^8 + CuO$, est un précipité bleu, gélatineux, insoluble dans l'eau, se colorant en vert par la chaleur, avant de détoner.

Le *sel ferrique*, qui paraît avoir pour formule :

$$3[C^{16}H^3(AzO^4)O^8]Fe^4 + 1\,1/2\,Fe^2O^3,$$

est jaune brun, gélatineux, difficile à laver.

Le *sel de manganèse*, $C^{16}H^3(AzO^4)Mn^2O^8 + 5\,Aq$, cristallise en prismes courts, se colorant en brun à l'air, solubles à 25 degrés dans 41 parties d'eau. Il perd son eau de cristallisation dans l'air sec.

Les *sels de cobalt* et *de nickel* se déposent sous forme de cristaux mal définis, retenant neuf équivalents d'eau de cristallisation.

Le premier, qui est jaune rougeâtre et qui devient bleu violacé à chaud, se dissout à 15 degrés dans 46,3 parties d'eau. Le second, qui est bleu verdâtre, passe au jaune par la chaleur; il exige 36,5 parties d'eau pour se dissoudre.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^3Ag^2(AzO^4)O^8$, est un précipité jaunâtre, anhydre, peu soluble dans l'eau. Il se colore en brun à 100 degrés et détone au-dessus de cette température (B.).

L'*éther méthylique*, $2\,C^2H^2[C^{16}H^5(AzO^4)O^8]$, en atomes :

$$C^6H^3(AzO^2)O^4(CH^3)^2,$$

se forme lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique dans une solution de l'acide dans l'esprit de bois pur. Il est en petites aiguilles blanches, fusibles à 121°,5.

L'*éther éthylique*, $2\,C^4H^4[C^{16}H^5(AzO^4)O^8]$, en atomes :

$$C^{12}H^{13}AzO^6 = C^8H^2AzO^6(C^2H^5)^2.$$

s'obtient comme le précédent avec l'alcool absolu ; le soluté se fond en une masse cristalline par l'addition d'une seule goutte d'eau. Il est en fines aiguilles, fusibles à 83°,5, peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'eau ; saturée à chaud, la solution alcoolique reste longtemps en surfusion ; très étendue, elle laisse déposer des prismes incolores (F. et S.).

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'acide nitro-isophtalique se transforme en *acide amido-isophtalique*, $C^{16}H^5(AzH^2)O^8 + 2\,H^2O^2$, corps qui cristallise en lamelles incolores, devenant brunes à la lumière, fusibles au-dessus de 300 degrés et sublimables en partie, solubles à 15 degrés dans 962 parties d'eau, et à 99 degrés dans 108 parties seulement. Il perd son eau de cristallisation à 140 degrés et donne avec les bases des sels cristallisables qui ont été décrits par Beyer, Fittig et Storrs.

Un acide nitré, probablement identique avec le précédent, a été préparé par Wroblewsky au moyen du nitroxylène symétrique. Pour 10 parties de ce dernier, on emploie 44 parties de dichromate de potassium, 55 parties d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau : après deux jours de chauffe, on neutralise par le carbonate sodique.

L'acide libre cristallise dans l'eau en belles aiguilles, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont peu solubles.

Le *sel de plomb* cristallise en prismes magnifiques, avec trois molécules d'eau de cristallisation, présentant les caractères du nitro-isophtalate de plomb.

2° *Acide* β.

Suivant Fittig et Storrs, en même temps que l'acide nitré symétrique, il se forme une petite quantité d'un acide plus soluble, qui cristallise en prismes concentriques et dont le sel de calcium, facilement soluble, fond à 12 ou 15 degrés au-dessous du nitro-isophtalate symétrique de calcium. Claus et Wyndham n'ont obtenu, en partant de l'acide isophtalique, que l'acide fusible à 249 degrés.

Suivant Beyer, dans la nitration de l'acide isophtalique par l'acide nitrique fumant, il se forme une petite quantité d'acide β, qui cristallise en fines aiguilles et qui fond à 260 degrés.

3° *Acide* (a-)*nitro-isophtalique*.

SYN. — *Acide nitro-isophtalique assymétrique.*

C.CO²H
CH 6 1 2 CH
CH 5 4 3 C.CO²H
C(AzO⁴)

FIG. 73.

Il a été préparé par Claus et Wyndham en oxydant le nitroxylène (1.3.4).

Il cristallise de sa solution aqueuse en petites aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; il retient une molécule d'eau, qu'il perd à 100 degrés. Il fond à 246 degrés.

Le *sel sodique*, qui est anhydre, cristallise en longs prismes.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^3K^2(AzO^4)O^8 + H^2O^2$, est très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^3Ba^2(AzO^4)O^8 + 4H^2O^2$, cristallise en petites aiguilles. Il en est de même du *sel de calcium*, qui ne retient qu'un équivalent d'eau.

Le *sel de magnésium*, $C^{16}H^3Mg^2(AzO^4)O^8 + 6H^2O^2$, est peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel de plomb*, obtenu par double décomposition, est à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent* est assez soluble pour qu'on puisse, par concentration, l'obtenir à l'état cristallin.

ACIDE DINITRO-ISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^4(AzO^4)^2O^8 + 5H^2O^2$.
Atom... $C^8H^4(AzO^2)^2O^4 + 5H^2O$.

Il a été obtenu par Claus et Wyndham en chauffant en vases clos pendant six heures, à 150-180 degrés, l'acide isophtalique avec cinq fois son poids d'acide nitrique fumant.

Il cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles ou en prismes microscopiques, formant des agrégats mamelonnés. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Il perd la moitié de son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique, et le reste à la température de 100 degrés; à l'état anhydre, il fond vers 215 degrés.

Le *sel sodique*, $C^{16}H^2Na^2(AzO^4)^2O^8 + 2H^2O^2$, est très soluble dans l'eau.

Le *sel potassique* possède la même formule et les mêmes propriétés.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^2Ba^2(AzO^4)^2O^8 + 7H^2O^2$, cristallise en lamelles groupées en rosettes, plus solubles à chaud qu'à froid.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^2Ca^2(AzO^4)^2O^8 + 4H^2O^2$, est un peu plus soluble que le précédent.

Le *sel de magnésium*, $C^{16}H^2Mg^2(AzO^4)^2O^8 + 4H^2O^2$, qu'on prépare par double décomposition, est peu soluble dans l'eau.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités volumineux, à peine solubles dans l'eau (Cl. et W.).

Lorsqu'on réduit, à la manière ordinaire, cet acide dinitré, il fournit un *acide diamido-isophtalique*, $C^{16}H^4(AzH^2)^2O^8$, qui cristallise dans l'eau en aiguilles noircissant à l'air, fusibles au-dessus de 300 degrés.

Claus et Wyndham, s'appuyant sur ce fait que l'un des deux groupes nitrés est symétrique vis-à-vis des carboxyles, admettent que l'acide dinitré doit être représenté par l'un des deux schémas suivants :

C.CO²H (1) ; CH (2) ; C.CO²H (3) ; C(AzO²) (4) ; C.(AzO²) (5) ; CH (6)

Fig. 74.

C.CO²H (1) ; C(AzO²) (2) ; C.CO²H (3) ; CH (4) ; C(AzO²) (5) ; CH (6)

Fig. 75.

ACIDES SULFO-ISOPHTALIQUES.

1° *Acide symétrique.*

Équiv... $C^{16}H^6S^2O^{14} = C^{16}H^6O^8.S^2O^6 + 2H^2O^2$.
Atom... $C^8H^6SO^7 = SO^3H.C^6H^3(CO^2H)^2 + 2H^2O$.

Syn. — *Acide (s), Acide γ-sulfo-isophtalique.*

C.CO²H
CH 6 1 2 CH
(SO³H)C 5 3 C.CO²H
4
CH

Fig. 76.

Obtenu par Heine en traitant l'acide isophtalique par l'acide sulfurique anhydre.

On dissout l'acide cristallisé dans quatre fois son poids d'acide sulfurique fumant; après avoir chauffé vers 200 degrés le mélange pendant six heures, on ajoute deux volumes d'eau pour précipiter l'acide isophtalique non attaqué. Par le refroidissement, la liqueur se prend en une masse de cristaux qu'on purifie par deux ou trois cristallisations dans l'acide sulfurique étendu (Lönnies).

Il cristallise en beaux prismes incolores ou en prismes orthorhombiques, hygroscopiques, retenant deux molécules d'eau de cristallisation. Desséché, il fond vers 257-258 degrés, en se colorant légèrement. Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en acide v-oxyisophtalique, corps sublimable, fusible à 284-285 degrés. Traité par le formiate sodique, il se convertit à son tour en acide trimésique, $C^{18}H^6O^{12}$.

L'acide sulfo-isophtalique est tribasique, mais il donne également naissance à des sels mono et bibasiques.

Le *sel de potassium tribasique*, $C^{16}H^3K^3O^8S^2O^6 + n\,H^2O^2$, se dépose sous forme de cristaux lorsqu'on dissout l'acide dans la potasse alcoolique.

Le *sel monopotassique*, $C^{16}H^5KO^8S^2O^6 + 3\,H^2O^2$, résulte de l'action de l'acide chlorhydrique chaud sur le sel précédent. Il est en longues aiguilles, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, plus solubles dans l'eau à chaud qu'à froid.

Le *sel dipotassique* se prépare au moyen du sel précédent et d'une quantité calculée de potasse. Il cristallise en longs prismes (H.).

Le *sel de baryum tribasique*, $C^{16}H^3Ba^3O^8.S^2O^6 + 4\,H^2O^2$, cristallise en aiguilles brillantes, très solubles dans l'eau (L.).

Le *sel de cuivre* se dépose dans les liqueurs concentrées sous forme d'un précipité cristallin.

Le *sel de plomb*, obtenu par double décomposition, est un précipité fort peu soluble dans l'eau.

Les *sels de magnésium, de zinc, de manganèse, de nickel, de cobalt*, ainsi que le sublimé, ne sont pas précipités par le sel de potassium tribasique (L.).

2° *Acide dissymétrique.*

($CO^2H : CO^2H : SO^3H = 1.3.4$).

Il prend naissance dans l'oxydation de l'acide (a-)m-xylosulfonique et de l'acide sulfamine-m-toluique par le permanganate de potassium (Jacobsen et Lönnies, Ira Remsen). Il se forme dans ces conditions l'α-sulfo-isophtalate acide de potassium, dont on précipite la solution chaude par l'acétate de plomb, ce qui fournit un précipité qu'on décompose par l'oxygène sulfuré.

L'acide sulfo-isophtalique dissymétrique cristallise en aiguilles incolores, aplaties, mieux définies dans l'acide sulfurique étendu que dans l'eau pure; à l'évaporation, la solution aqueuse se prend en une masse de cristaux rayonnés. Il est très soluble dans l'eau, hygroscopique. Desséché sous la cloche sulfurique, il fond à 243-244 degrés (Coale et Remsen). Fondu avec la potasse caustique, il se convertit facilement en acide α-oxyisophtalique.

Le *sel acide de potassium*, $C^{16}H^5KS^2O^{14} + 2H^2O^2$, cristallise en belles aiguilles, brillantes, incolores, fragiles. 100 parties d'eau, à la température de 26 degrés, en dissolvent 1,59 (C. et R.).

Le *sel neutre*, $C^{16}H^3K^3S^2O^{14}$, est peu soluble dans l'eau.

La solution d'acide sulfo-isophtalique ou de son sel potassique acide ne précipite pas par le nitrate d'argent, à moins qu'on ne neutralise la solution par l'ammoniaque; par contre, l'anhydride sulfamido-isophtalique, ainsi que son sel acide de potassium, précipitent par ce réactif, même en liqueur très étendue, caractère qui permet de distinguer ces deux acides.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^4Ba^2S^2O^{14} + 3H^2O^2$, est peu soluble dans l'eau. Il paraît susceptible de cristalliser avec des quantités d'eau variables. 100 parties d'eau à 23°,5 n'en prennent que 0,073 (C. et R.). Il existe un autre sel ayant pour formule :

$$Ba^6(C^{16}H^3S^2O^{14})^5 + 3H^2O^2.$$

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^4Ca^2S^2O^{14} + 9Aq$, cristallise en prismes qui paraissent appartenir au type monoclinique. Il est fort peu soluble.

Le *sel de plomb* est une poudre cristalline, à peine soluble dans l'eau.

On a signalé l'existence d'un troisième acide sulfo-isophtalique, l'acide (v-), [$CO^2H : CO^2H : SO^3H = 1.3.2$].

III

ACIDE PARAPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^6O^8 = C^{12}H^6(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^8H^6O^4 = C^6H^4(CO^2H)^2$.

Syn. — *Acide téréphtalique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il a été trouvé en 1847 par Cailliot parmi les produits d'oxydation de l'essence de térébenthine au moyen de l'acide nitrique.

Il prend naissance dans un grand nombre de réactions, notamment lorsqu'on oxyde les dérivés bisubstitués de la benzine appartenant à la série *para :* p-xylène (Beilstein), cimol et cuminol (de la Rue, H. Müller), acide p-toluique (Beilstein et Yssel), etc.

Il se forme encore :

1° Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique plusieurs térébenthines, comme l'essence de térébenthine (Cailliot), les essences de cajeput, de citron, de thym, $C^{20}H^{16}$, etc. (Schwanert) ;

2° Dans la fusion d'un mélange de p-sulfo-benzoate de potassium et de formiate sodique (Remsen).

On obtient le nitrile téréphtalique dans la distillation sèche, avec du cyanure de potassium, du p-benzoldisulfonate de potassium (Garrick), du p-chlorobenzosulfonate (Nötling), du p-bromobenzolsulfonate (Irelan).

L'acide p-phtalique se prépare facilement en oxydant le p-xylène par le mélange chromique (Beilstein).

H. Müller et Warren de la Rue font bouillir pendant douze heures 1 partie d'essence de cumin avec 2 parties de bichromate de potassium et 8 parties d'acide sulfurique étendu de 12 parties d'eau. On recueille les portions insolubles sur un filtre, on les lave pour entraîner le sel soluble de chrome, puis on les fait bouillir avec de l'ammoniaque, qui s'empare de l'acide téréphtalique. La solution filtrée est précipitée par l'acide chlorhydrique. On purifie le produit par des lavages à l'eau et à l'alcool.

PROPRIÉTÉS. — SELS.

L'acide téréphtalique se présente ordinairement sous la forme d'une poudre opaque. Toutefois, lorsqu'on décompose à l'ébullition une solution étendue de son sel de potassium, il se sépare sous forme de très petits cristaux qui tendent à s'agglomérer en une masse cohérente, possédant un éclat soyeux. Il est à peine soluble dans l'eau, l'éther, l'alcool et le chloroforme ; l'acide sulfurique

concentré le dissout à chaud, mais sans l'altérer, et le soluté est précipité par l'eau. Il se sublime sans décomposition, mais sans fondre et sans donner d'anhydride. Chauffé dans une atmosphère d'acide carbonique, il se sublime en cristaux hémitropes (Beilstein).

La potasse caustique et la chaux le dédoublent, à une haute température, en benzine et acide carbonique :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}.$$

L'amalgame de sodium le convertit en acide tétrahydrotéréphtalique. Il n'est pas attaqué par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, même à une température de 240 degrés (Guye); bouilli avec de l'aniline, il n'engendre pas d'anilide (Palmer et Michael).

D'après Menschutkin, lorsqu'on le chauffe avec de l'alcool isobutylique, la vitesse initiale d'éthérification est faible et on n'atteint que lentement la limite finale.

Pour caractériser de petites quantités d'acide téréphtalique, on le transforme en éther méthylique. A cet effet, on chauffe le produit avec un peu de perchlorure de phosphore; au produit de la réaction, on ajoute de l'alcool méthylique, puis de l'eau, et on agite finalement avec de l'éther : ce dernier abandonne à l'évaporation de grands cristaux d'éther méthyltéréphtalique, fusibles à 140 degrés (Oudemans).

D'après Colson, la chaleur de neutralisation de l'acide téréphtalique par la soude est de $16^{Cal},6$. La plupart des téréphtalates sont solubles.

Le *sel d'ammonium*, $C^{16}H^{4}(AzH^{4})^{2}O^{8}$, est en petits cristaux brillants, très solubles.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{4}Ca^{2}O^{8} + 3\,H^{2}O^{2}$, qui se prépare par double décomposition au moyen du sel précédent et du chlorure de calcium, est si peu soluble qu'il exige pour se dissoudre 1213,6 parties d'eau, à la température de 6 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^{4}Ba^{2}O^{8} + 4\,H^{2}O^{2}$, qu'on prépare également par double décomposition, est plus soluble dans l'eau : il exige 355,4 parties à 6 degrés (Beilstein).

Le *sel de cuivre* est une poudre cristalline, d'un bleu clair.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités caillebottés (Cailliot).

Le *chlorure téréphtalique*, $C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{4}$, s'obtient en chauffant à 40 degrés l'acide téréphtalique avec le perchlorure de phosphore. Il est inodore, cristallin, fusible à 78 degrés; les alcools le convertissent en éther, l'ammoniaque en amide, etc. Il bout à 259 degrés (Berger).

PRODUITS D'ADDITION DE L'ACIDE TÉRÉPHTALIQUE

ACIDE TÉTRAHYDROTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{8}(CO^{2}H)^{2}$.

L'acide téréphtalique n'est pas attaqué à froid par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau; mais à l'ébullition, il fixe, sans donner de produit intermédiaire, deux molécules d'hydrogène. L'acide chlorhydrique et la poudre de zinc conduisent au même résultat, mais plus lentement. On précipite par un acide et on purifie le précipité par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient finalement de petits prismes incolores, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans 120 parties d'eau bouillante, fondant au-dessus de 300 degrés et sublimables sans altération. Il fixe directement une molécule de brome. A 140 degrés, l'acide iodhydrique le transforme en acide hexahydrotéréphtalique. Déjà, à la température ordinaire, le permanganate l'oxyde, avec production d'acide oxalique (Baeyer).

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, noircissant à la lumière.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^{2}H^{2}(C^{16}H^{10}O^{8})$, en atomes :

$$C^{10}H^{14}O^{4} = C^{8}H^{8}O^{4}(CH^{3})^{2},$$

résulte de l'action de l'acide libre sur l'esprit de bois, en présence de l'acide chlorhydrique; on peut aussi traiter le sel précédent par l'éther méthyliodhydrique.

Il cristallise en grands prismes ou en aiguilles, fusibles à 39 degrés, ayant l'odeur du fenouil; ses solutions présentent une belle fluorescence bleue; la solution éthérée donne avec l'éthylate sodique un précipité rose.

ACIDE HEXAHYDROTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{8}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{10}(CO^{2}H)^{2}$.

On chauffe pendant six heures, vers 240 degrés, l'acide tétrahydrophtalique avec de l'acide iodhydrique, bouillant à 127 degrés. On décolore par l'acide sulfureux, on dissout le produit dans la soude et on le précipite par un acide. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'acide hexahydrotéréphtalique cristallise dans l'eau en petits prismes qui fondent à 295 degrés et qu'on peut sublimer sans altération. Le permanganate de potassium, en solution alcaline, est sans action sur lui.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{16}H^{12}O^8)$, en atomes :

$$C^8H^{10}O^4(CH^3)^2,$$

fond à 58 degrés ; sa solution éthérée n'est pas fluorescente.

ACIDE DIBROMO-HEXAHYDROPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{10}Br^2O^8 + H^2O^2$.
Atom... $C^8H^{10}Br^2O^4 + H^2O = C^6H^8Br^2(CO^2H)^2 + H^2O$.

On agite à froid l'acide hexahydrotéréphtalique avec une solution éthérée de brome, à 5 pour 100, jusqu'à dissolution totale; on décolore par l'acide sulfureux, on purifie par dissolution dans la soude et précipitation par l'acide chlorhydrique.

Ce dérivé dibromé cristallise en petits cubes; il possède la même solubilité que son générateur. Il n'est pas altéré par l'eau bouillante, mais une lessive de soude lui enlève à chaud deux molécules d'acide bromhydrique et le transforme en un acide $C^{16}H^8O^8$, qui ressemble à l'acide téréphtalique. Traité par le cyanure de potassium, il donne de l'acide tétrahydrotéréphtalique. Chauffé avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, il donne naissance à un acide sirupeux, sans doute l'*acide dioxyhexahydrotéréphtalique*. Enfin, traité par le brome, il paraît fournir de la tétrabromopyrocatéchine (Baeyer).

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{16}H^{10}Br^2O^8)$, en atomes :

$$C^{10}H^{14}Br^2O^4 = C^8H^8Br^2O^4(CH^3)^2,$$

a été préparé par Baeyer, en faisant réagir le brome sur l'éther diméthyltétrahydrophtalique. Il cristallise en grands prismes, fusibles à 73 degrés. Une dissolution alcoolique de cyanure de potassium le ramène à l'état d'éther tétrahydrotéréphtalique (B.).

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE TÉRÉPHTALIQUE

ACIDE CHLOROTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^5ClO^8$.
Atom... $C^8H^5ClO^4 = C^6H^3Cl(CO^2H)^2$.

Un mélange d'acide amidotéréphtalique (1 partie), d'acide chlorhydrique concentré (1, 2 parties) et de chlorure cuivreux (3 parties) est chauffé doucement et additionné peu à peu de nitrite de sodium (0,4 partie). Il se dégage de l'azote et l'acide monochloré se dépose peu à peu.

Il est en cristaux fusibles au-dessus de 300 degrés, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (Ahrens).

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^3ClAg^2O^8$, est un précipité blanc, brunissant à l'air.
Le *chlorure*, $C^{16}H^3ClO^4Cl^2$, est un liquide qui bout vers 300 degrés.
L'*éther éthylique*, $2C^4H^4(C^{16}H^5ClO^8)$, en atomes :

$$C^8H^3ClO^4(C^2H^5)^2,$$

est un liquide huileux, incristallisable.
L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{16}H^5ClO^8)$, en atomes :

$$C^{10}H^9ClO^4 = C^8H^3ClO^4(CH^3)^2,$$

cristallise dans l'alcool méthylique en lamelles soyeuses, fusibles à 60 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther (Ahrens).

ACIDE TÉRÉPHTALIQUE DICHLORÉ.

Équiv... $C^{16}H^4Cl^2O^8$.
Atom... $C^8H^4Cl^2O^4 = C^6H^2Cl^2(CO^2H)^2$.

Il prend naissance lorsqu'on traite par l'acide azotique étendu l'acide dihydrotéréphtalique dichloré. Il fond à 305-306 degrés (corr.).

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^2Cl^2Ba^2O^8 + 4H^2O^2$, est très soluble dans l'eau.
Le *sel d'argent*, $C^{16}H^2Cl^2Ag^2O^8$, est anhydre et insoluble.
L'*éther méthylique*, $2C^2H^2(C^{16}H^4Cl^2O^8)$, en atomes :

$$C^8H^8Cl^2O^4 = C^6H^2Cl^2(CO^2.CH^3)^2,$$

se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de l'acide. Il cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 131-132 degrés (Levy et Andreocci).

ACIDE BROMOTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^5BrO^8 + H^2O^2$.
Atom... $C^8H^5BrO^4 + H^2O = C^6H^3Br(CO^2H)^2 + H^2O$.

Il a été préparé par Fischli en oxydant l'acide m-bromo-p-toluique par le permanganate de potassium, d'après le procédé de Weith pour transformer l'acide o-toluique en acide phtalique. En acidifiant le liquide après l'avoir décoloré, l'acide bromé se dépose sous forme d'un précipité blanc, cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude.

Fileti et Crosa ont préparé le même corps en oxydant par l'acide nitrique,

d'une densité de 1,3, le bromocymène, qu'on obtient en attaquant le thymol par le perchlorure de phosphore.

Il cristallise sous forme d'aiguilles microscopiques, fusibles à 304-305 degrés. Deséché à 120 degrés, il renferme encore une molécule d'eau de cristallisation, qu'il ne perd qu'à 160 degrés. Il est à peine soluble dans l'éther froid, assez soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. 1000 parties d'eau à 24 degrés n'en dissolvent guère que 1,5; il est insoluble dans la benzine. Fondu avec la soude en excès, il donne de l'acide carbonique, du bromure de sodium, du phénol et de l'oxyde oxytéréphtalique :

$$C^{16}H^5BrO^8 + 6\,NaHO^2 = NaBr + 2\,C^2Na^2O^6 + C^{12}H^5NaO^2 + 3\,H^2O^2.$$

Pour éviter la formation de ces produits secondaires, il faut introduire l'acide bromé dans la soude caustique en fusion, bien mélanger et refroidir rapidement; la solution aqueuse acidifiée laisse déposer l'acide oxytéréphtalique (Fischli).

Le *bromotéréphtalate de cuivre* est sous forme d'un précipité cristallin, bleu clair.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^3BrAg^2O^8$, est en flocons blancs, insolubles dans l'eau.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{16}H^5BrO^8)$, en atomes :

$$C^{10}H^9BrO^4 = C^6H^3BrH^4(CH^3)^2,$$

a été préparé par Fischli, en faisant réagir l'esprit de bois sur le chlorure bromotéréphtalique. Il est en aiguilles blanches, fusibles à 42 degrés, bouillant au-dessus de 300 degrés.

Le *chlorure*, $C^{16}H^3BrCl^2O^4$, se forme facilement lorsqu'on attaque l'acide bromé par le perchlorure de phosphore. C'est un liquide huileux, bouillant sans altération vers 305 degrés, lentement décomposable par l'eau. Au contact d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, il se convertit en *téréphtalamide bromé*, corps qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 270 degrés, insolubles dans l'alcool, l'eau froide et l'éther.

ACIDE P-DIBROMOTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^4Br^2O^8$.
Atom... $C^8H^4Br^2O^4 = C^6H^2Br^2(CO^2H)^2$.

C.CO²H
1
CBr 6 2 CH
CH 5 3 CBr
4
C.CO²H

Fig. 77.

Il prend naissance, à côté de l'acide $C^{20}H^{10}Br^2O^8$ et d'un autre acide, lorsqu'on fait bouillir le dibrocymol, $C^{20}H^{12}Br^2$, avec de l'acide azotique dilué (Claus, Wim-

mel); ou encore, lorsqu'on oxyde par le permanganate, en solution alcaline, l'acide dibromo-p-toluique (Schultz).

On le prépare en chauffant le cymène dibromé avec 60 parties d'acide nitrique, étendu de 120 parties d'eau; ou encore, avec 20 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,20, à 180 degrés, pendant huit heures.

Il cristallise dans l'acide acétique en lamelles brillantes, soyeuses, fondant au delà de 320 degrés, sublimables. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial, fort peu dans l'eau, la benzine et la ligroïne. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en dibromobenzine.

La plupart de ses sels sont très solubles.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^2Ca^2Br^2O^8 + 4H^2O^2$, cristallise en aiguilles microscopiques.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^2Ba^2Br^2O^8 + 2H^2O^2$, est une masse cristalline, confuse, que l'alcool abandonne en fines aiguilles, qui perdent leur eau de cristallisation vers 150 degrés (Cl. et W.).

D'après Schultz, il cristallise avec cinq molécules d'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^2Ag^2Br^2O^8 + 2H^2O^2$, est sous forme d'une poudre cristalline.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{16}H^4Br^2O^8)$, en atomes :

$$C^{12}H^2Br^2O^4 = C^8H^2Br^2O^4(C^2H^5)^2,$$

cristallise dans l'alcool en lamelles nacrées, fusibles à 121 degrés bouillant vers 335 degrés (S.).

Le *chlorure*, $C^{16}H^2Br^2Cl^2O^4$, cristallise dans l'éther en grands prismes, brillants, fusibles à 80-81 degrés (Cl.), insolubles dans la benzine et la ligroïne.

ACIDE CYANOTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{18}H^5AzO^8 = C^{16}H^5(C^2Az)O^8$.
Atom... $C^9H^5AzO^4 = CAz.C^6H^3(CO^2H)^2$.

On triture un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique concentré et d'acide amidotéréphtalique, puis on fait passer dans la masse un courant rapide de gaz nitreux. Il se fait du chlorure diazotéréphtalique qu'on verse dans une dissolution bouillante formée de 6 parties de sulfate de cuivre et de 10 parties de cyanure de potassium. On extrait par l'éther l'acide cyanotéréphtalique. C'est une masse jaune, amorphe, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; saponifié par la potasse, il se transforme en acide trimellique, $C^{18}H^6O^{12}$ (Ahrens) :

$$C^{16}H^5(C^2Az)O^8 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{18}H^6O^{12}.$$

ACIDE NITROTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^5(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^8H^5(AzO^2)O^4 = C^6H^3(AzO^2)(O^2H)^2$.

On introduit peu à peu 2 parties d'acide téréphtalique en poudre dans un mélange formé de 15 parties d'acide nitrique fumant et incolore avec 22,5 parties d'acide sulfurique fumant; une affusion d'eau détermine la formation d'un précipité qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau (Burkhardt).

Il est sous forme d'un agrégat cristallin, très soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool. Il fond à 270 degrés (B.). L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en un acide amidé, qu'on peut transformer à son tour en acide oxytéréphtalique.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^3Ag^2(AzO^4)O^8$, est pulvérulent (Skraup et Brunner).
L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2[C^{16}H^5(AzO^4)O^8]$, en atomes :

$$C^{10}H^2AzO^6 = C^6H^3AzO^6(CH^3)^2,$$

cristallise dans l'éther en prismes, fusibles à 70 degrés (Ahrens).

ACIDE NITRODICHLOROTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^3Cl^2(AzO^4)O^3$.
Atom... $C^8H^3Cl^2(AzO^2)O^4 = C^6H(AzO^2)Cl^2(CO^2H)^2$.

Dans la préparation de l'acide dichlorotéréphtalique au moyen du dihydrure et de l'acide nitrique, il se forme toujours une certaine quantité du dérivé mononitré, qui reste dans les eaux mères.

Il cristallise en aiguilles d'un jaune pâle, solubles dans l'eau et la plupart des autres dissolvants usuels; il fond et se décompose à 225-226 degrés (Levy et Andreocci).

Le *sel d'ammonium*, qui est très soluble, cristallise en flocons orangés.
Le *sel de calcium*, $C^{16}HCa^2Cl^2(AzO^4)O^8 + 3H^2O^2$, est en aiguilles orangées, assez solubles dans l'eau.
L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2[C^{16}H^3Cl^2(AzO^4)O^8]$, en atomes :

$$C^6H(AzO^2)Cl^2(CO^2.CH^3)^2,$$

cristallise en lamelles incolores, fondant à 207-208 degrés, en se décomposant partiellement.

ACIDE SULFOTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{16}H^6O^8.S^2O^6$.
Atom... $C^8H^6O^4.SO^3 = C^6H^3(SO^3H)(CO^2H)^2$.

Il a été obtenu par Ascher, en 1872, en chauffant à 200 degrés l'acide téréphtalique avec de l'acide sulfurique fumant.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant sept à huit heures, 1 partie d'acide sulfamine-p-toluique avec 100 parties d'eau contenant 5 parties de permanganate de potassium, on obtient l'acide sulfotéréphtalique à l'état de sel monopotassique en évaporant la liqueur filtrée et ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution concentrée (Hall et Ira Remsen).

Pour le préparer, Schoop chauffe pendant huit à dix heures, à 250-260 degrés, 10 parties d'acide téréphtalique avec 24 parties d'acide sulfurique cristallisé. On verse dans l'eau le produit de la réaction, on neutralise par le carbonate de baryum, ce qui fournit un sel barytique dont on peut isoler l'acide libre.

Il se forme encore lorsqu'on oxyde par le permangate l'acide sulfo-p-toluique ou l'acide sulfo-p-xylylique (Burney, Remsen).

L'acide sulfotéréphtalique est une masse hygroscopique, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel monopotassique*, $C^{16}H^5KS^2O^{14} + H^2O^2$, après cristallisation dans l'eau, est sous forme de longues aiguilles ou de tablettes, peu solubles à froid dans l'eau; sa solution aqueuse précipite par le chlorure de baryum (H. et R.). Remsen et Keiser admettent qu'il peut cristalliser avec un seul équivalent d'eau.

Le *sel neutre*, $C^{16}H^3K^3S^2O^{14} + H^2O^2$, est fort peu soluble (B. et R.).

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^4Ca^2S^2O^{14} + 3$ Aq, est pulvérulent (S.).

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^5BaS^2O^{14} + 5$ Aq, s'obtient à l'état cristallisé lorsqu'on traite le sel basique par l'acide chlorhydrique.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^4Ba^2S^2O^{14} + 3$ Aq, est soluble dans l'eau, insoluble dans les autres dissolvants (Schoop). Burney et Remsen admettent qu'il renferme une molécule d'eau de cristallisation.

Le *sel neutre*, $C^{16}H^3Ba^3S^2O^{14} + 4\,H^2O^2$, est une poudre cristalline, à peine soluble à froid, et peu soluble à chaud (B. et R.).

Les *sels de cuivre* et *de zinc* ont une réaction acide; l'alcool les précipite, ainsi que les précédents, sous forme d'une masse gélatineuse.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^4Pb^2S^2O^{14} + 2\,H^2O^2$, sert à préparer l'acide libre, au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on fait agir le perchlorure de phosphore sur le sel de potassium, et qu'on verse le produit de la réaction dans l'ammoniaque, on obtient l'*amide sulfotéréphtalique*, corps qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles insolubles dans l'eau, fondant au-dessus de 300 degrés en noircissant (Schoop).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES PHTALIQUES.

ADOR. — Diphtalide. Point de fusion de l'acide phtalique. *Soc. chim.*, VIII, 509; XIV, 418.

ADOR et CRAFTS. — Action de l'anhydride phtalique sur la naphtaline en présence du chlorure d'aluminium. *Soc. chim.*, XXXIV, 531.

AHRENS. — Acide chlorotéréphtalique. *Soc. chim.*, XLVI, 729.

ALLÈN. — Dérivés des naphtalines dichlorées δ et ε. *Soc. chim.*, XXXVI, 433.

ALLÈN et UNDERWOOD. — Oxydation de la diéthylbenzine. *Soc. chim.*, XL, 101.

ANDREOCCI et LEVY. — Sur les acides téréphtalique et dihydrotéréphtalique dichlorés. *Soc. chim.*, L, 568.

ASCHER. — Acide sulfotéréphtalique. *Soc. chim.*, XVII, 275.

ATTERBERG. — Dérivés chlorés de la naphtaline. *Soc. chim.*, XXVII, 407, 409.

ATTERBERG et WIDMANN. — Acide phtalique trichloré. *Deuts. Chem. Gesell.*, X, 1843.

AUERBACH. — Acide phtalique. *Jahresb. der Chem.*, 862 (1880).

BAEYER. — Sur une nouvelle classe de matières colorantes dérivées de l'anhydride phtalique. *Soc. chim.*, XVI, 184, 377. Dérivés phénoliques, *ibid.*, XXIII, 85, 87.

— Sur l'acide mellique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXVI, 334; *Soc. chim.*, XV, 267.

— Constitution de la benzine. *Soc. chim.*, XLVI, 709, 712.

BAEYER et CARO. — Transformation de l'acide phtalique en dérivés de l'anthraquinon. *Soc. chim.*, XXIV, 215.

BARTH et SENHOFER. — Transformation de l'acide disulfobenzoïque en acide isophtalique. *Soc. chim.*, XXIII, 316.

BEILSTEIN et KURBATOW. — Oxydation par l'acide azotique des α et β-naphtalines dinitrées. *Soc. chim.*, XXXIV, 327; XXXV, 140.

BEILSTEIN, ROSLER et WAHLFORSS. — Sur le xylène. Téréphtalates. *Soc. chim.*, IV, 207.

BEILSTEIN et YSSEL. — Nouveau mode de formation des acides toluique et téréphtalique. *Soc. chim.*, V, 286.

BERTHELOT. — Oxydation du styrolène. *Soc. chim.*, VII, 130.

— Hydrogénation par l'acide iodhydrique. *Soc. chim.*, IX, 299, 300.

BEYER. — Dérivés de l'acide isophtalique. *Soc. chim.*, XXXVI, 504.

— Acide isophtalique chloré. *Soc. chim.*, XXXVIII, 318.

BILLETER et STEINER. — Essences de moutarde à radicaux aromatiques. *Deuts. Chem. Gesell.*, XX, 228, 231.

BINSCHEDLER et WEITH. — Formation de l'acide phtalique. *Soc. chim.*, XXIII, 328.

BIRBAUM et REINHERZ. — Action de l'iode sur les sels d'argent de quelques acides de la série aromatique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 312.

BLUMLEIN. — Acides phtaliques bromés. *Soc. chim.*, XLIV, 637.

BORN. — Action de l'hydrogène naissant sur l'acide phtalique. *Soc. chim.*, VI, 483.

BORN et GRAEBE. — Acide hydrophtalique. *Soc. chim.*, IX, 231.

BOURGOIN. — Électrolyse de l'acide phtalique. *Soc. chim.*, XV, 8. Solubilité dans l'eau, *ibid.*, 9. Solubilité dans l'alcool et l'éther, *ibid.*, XXIX, 247.

BURKHARDT. — Acide nitrotéréphtalique. *Soc. chim.*, XXIX, 56.

CAILLIOT. — Oxydation de l'essence de térébenthine : découverte de l'acide téréphtalique. *Ann. chim. et phys.*, XXI, 27 (1847).

CARIUS. — Synthèses d'acides aromatiques. *Soc. chim.*, XI, 413.

CIAMICIAN et DENNSTEDT. — Action de l'anhydride phtalique sur le pyrrol. *Soc. chim.*, XLI, 685.

CLAUS et DEHNE. — Dichloronaphtaline et dérivés. *Soc. chim.*, XXXVIII, 17.

CLAUS et HOCH. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide phtalique. *Deuts. Chem. Gesell.*, XIX, 1190.

CLAUS et KAUTZ. — Dérivés chlorés de l'oxylène. *Soc. chim.*, XLV, 785.

CLAUS et LIPPE. — Oxydation de la pentachloronaphtaline. *Soc. chim.*, XLI, 64.

CLAUS et SCHMIDT. — Acide β-naphtol-β-disulfonique, chlorure de naphtyle, etc. *Soc. chim.*, XLVII, 441, 527.

CLAUS et SPRUCK. — Oxydation de la naphtaline pentachlorée. *Soc. chim.*, XXXVIII, 640.

CLAUS et WENZLIK. — Acide tétrachlorophtalique. *Soc. chim.*, XLVII, 226.

CLAUS et WIMMEL. — Oxydation du cymène dibromé. *Soc. chim.*, XXXV, 531.

CLAUS et WYNOHAM. — Sur quelques dérivés nitrés de l'acide isophtalique. *Soc. chim.*, I, 635 (1889).

Colson. — Recherches sur les acides phtaliques. *Ann. chim. et phys.*, VIII, 282 (1886).
Comstock. — Oxydation des dérivés de la naphtaline. *Soc. chim.*, XLII, 377.
Conrad. — Action de la chaleur sur le benzoate de sodium. *Deuts. chem. Gesell.*, VI, 1395.
Depouilly. — Préparation de l'acide phtalique ordinaire. *Soc. chim.*, IV, 10.
Faust. — Acides bromo et nitrophtaliques. *Soc. chim.*, XII, 317.
Fischli. — Acide bromotéréphtalique. *Gazzetta italiana*, XIII, 279.
Fittig et Storrs. — Dérivés de l'acide isophtalique. *Soc. chim.*, XIV, 178. Dérivé nitré, *ibid.*, 172.
Fittig et Velguth. — Sur l'isoxylol et l'acide qui en dérive. *Soc. chim.*, VIII, 424.
Flessa. — Dérivés de la naphtaline : acide tribromophtalique. *Soc. chim.*, XLIV, 299.
Friedel et Crafts. — Combinaisons de l'anhydride phtalique avec les carbures benziniues. *Soc. chim.*, XXXV, 503.
Gabriel. — Produits de condensation obtenus au moyen de l'anhydride phtalique. *Soc. chim.*, XLIV, 563.
Gabriel et Michael. — Action de l'acide isobutyrique sur l'anhydride phtalique, en présence de l'acétate sodique. *Soc. chim.*, XXXII, 249.
Gnehm. — Acide tétrachlorophtalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXVIII, 320.
Grimaux. — Distillation sèche des acides sulfonaphtalique et disulfonaphtalique. *Soc. chim.*, I, 17.
Graebe. — Acide tétrachlorophtalique. *Soc. chim.*, XII, 409.
— Anhydride phtalique : point de fusion et densité de vapeur. *Soc. chim.*, XVII, 231.
— Éthers phtaliques. *Soc. chim.*, XLI, 464.
— Acide β-phtalique sulfoné. *Soc. chim.*, XLV, 816.
— Acide tétrachlorophtalique. *Soc. chim.*, XLIX, 528.
Graebe et Guye. — Anhydride phtalique et phtalide. *Soc. chim.*, XLV, 541.
Graebe et Schmalzigaug. — Dérivés du diphtalyle. *Soc. chim.*, XLV, 685; XXXVIII, 640; XLVII, 528.
Guareschi. — Acide α-chlorophtalique. *Soc. chim.*, XLVI, 35.
Guyard. — Synthèse de l'acide phtalique par l'acide salicylique et l'oxyde de carbone. *Soc. chim.*, XXIX, 247.
Hall et Remsen. — Acide sulfotéréphtalique. *Soc. chim.*, XXXIII, 217.
Heine. — Acide γ-sulfo-isophtalique. *Soc. chim.*, XXXV, 391.
Hessert. — Aldéhyde phtalique. *Soc. chim.*, XXX, 225.
Hönig. — Acide nitrotéréphtalique. *Soc. chim.*, XLVI, 433.
Irelan. — Cyanure de phénylène. *Soc. chim.*, XII, 310.
Jacobsen et Lönnies. — Acide α-sulfo-isonaphtalique. *Soc. chim.*, XXXVI, 44.
Kalbe et Wischin. — Aldéhyde phtalique. *Soc. chim.*, VII, 172.
Klingel. — Acide iodophtalique. *Soc. chim.*, XLVI, 423.
Kipping. — Préparation de l'acide isophtalique. *Soc. chim.*, XLIX, 991.
Krinos. — Transformation de l'acide xylidique en acides isophtalique et trimellique. *Soc. chim.*, XXX, 221.
Krüger. — Acides phtaliques chlorés. *Soc. chim.*, XLV, 911.
Lachowicz. — Préparation de l'anhydride phtalique. *Soc. chim.*, XLIV, 69.
Landolt et Weith. — Transformation de la métatoluidine en acides toluique et isophtalique. *Soc. chim.*, XXIV, 553.
Laurent. — Acide nitrophtalique. *Revue scientifique*, VI, 95 ; IX, 31 ; XII, 602.
— Anhydride phtalique. *Ann. chim. et phys.*, LXI, 114; *Revue scientifique*, XIII, 599, 602 (1843).
Lesser. — Glycol phtalique. *Soc. chim.*, XLIV, 368.
Limpricht. — Recherches sur les acides bromophénylsulfureux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXX, 92.
Lönnies. — Sur l'acide γ-sulfo-isophtalique et l'acide γ-oxyisophtalique. *Soc. chim.*, XXXV, 392.
Löw. — Sur l'acide sulfophtalique. *Soc. chim.*, IX, 499.
Marignac. — Anhydride phtalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLII, 219.
Mathis. — Acide β-bromophtalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXIX, 176.
Menschutkin. — Éthérification de l'acide hydrophtalique. *Journ. der russ. Chem. Gesell.*, XIII, 530.
Merz et Weith. — Dérivés naphtaliques: acide α-nitrophtalique. *Soc. chim.*, XXXIX, 489.
Meyer (V.). — Synthèse de l'acide isophtalique. *Soc. chim.*, XIV, 321.
— Action du formiate de sodium sur l'acide sulfobenzoïque. *Soc. chim.*, XXI, 317.
Meyer (F.). — Acides formés par l'anhydride phtalique et les xylènes. *Soc. chim.*, XXXVIII, 14.

MEYER et MICHLER. — Transformation des acides phénylène-disulfureux en acides phtaliques. *Soc. chim.*, XXV, 27.
MILLER. — Sur un acide nitrophtalique isomérique. *Soc. chim.*, XXX, 462.
— Dérivés nitrés de l'acide phtalique. *Soc. chim.*, XXXVII, 179.
MÜLLER (O.). — Acide isonitrophtalique. *Soc. chim.*, XXVIII, 105.
MÜLLER et WARREN DE LA RUE. — Acide téréphtalique et dérivés. *Rép. de chim. pure*, III, 311 (1861).
NENCKI. — Combinaisons aromatiques dans l'organisme. *Soc. chim.*, XVII, 180.
NÖTLING. — Transformation des acides sulfoconjugués de la benzine en acides benzino-dicarboniques. *Soc. chim.*, XXVI, 84.
NOURRISSON. — Sur l'acide anisolphtaloylique. *Soc. chim.*, XLVI, 203.
— Contribution à l'étude des acides bromo-*o*-toluique et bromophtalique. *Soc. chim.*, XLVIII, 528.
PICCARD. — Synthèse de l'anthraquinon. *Soc. chim.*, XXIV, 215.
PIUTTI. — Action de l'anhydride phtalique sur l'acide aspartique. *Soc. chim.*, XLV, 680.
— Dérivés uréiques et thio-uréiques de l'acide phthalique. *Soc. chim.*, XXXIX, 172; XLV, 722.
— Action de l'anhydride phtalique sur les monamines secondaires. *Soc. chim.*, XLII, 493.
RACINE. — Dérivés de l'acide o-toluique: acide α-bromophtalique. *Soc. chim.*, XLIX, 526.
RÉE. — Transformation de l'acide phtalique en acide sulfoné. *Soc. chim.*, XLV, 608; XLVII, 532.
— Acide β-chlorophtalique. *Soc. chim.*, XLVII, 535.
REESE. — Action de l'anhydride phtalique sur le glycocolle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, I, 577 (1889).
REMSEN. — Oxydation de l'acide sulfamine-m-toluique. *Soc. chim.*, XXXV, 450.
RICHTER. — Action du formiate sodique sur l'acide benzoïque. *Soc. chim.*, XX, 555.
ROSER. — Dérivés du phtalyle. *Soc. chim.*, XLV, 540, 589.
ROYER. — Acide dichlorophtalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXXVIII, 350; *Soc. chim.*, XLIX, 530.
SANDMEYER. — Transformation des nitranilides en acides phtaliques. *Soc. chim.*, XLV, 791.
— Transformation des trois acides amidobenzoïques en acides phtaliques. *Soc. chim.*, XLV, 808.
SCHEIBLER. — Formes cristallines. *Soc. chim.*, XI, 322.
SCHOOP. — Acide sulfotéréphtalique. *Soc. chim.*, XXXVI, 507.
SCHREDER. — Acides phtaliques sulfonés. *Soc. chim.*, XXII, 518.
SCHULTZ. — Acide téréphtalique dibromé. *Soc. chim.*, XLV, 913.
SCHUNCK. — Oxydation de l'alizarine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVI, 197.
SCHWANERT. — Purification de l'acide téréphtalique. *Soc. chim.*, IV, 143. Action du perchlorure de phosphore, *ibid.*, 144.
SORET. — Acide α-chlorophtalique. *Journ. of the chem. Soc. London*, XII, 528.
STOHMANN. — Chaleur de combustion de l'acide phtalique. *Journ. für prakt. Chem.* (II), 31, 303.
STOCKES. — Acides α-sulfophtalique de Comstock. *Soc. chim.*, XLV, 275.
STRECKER et WOLFF. — Oxydation de la purpurine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXV, 125.
TRAUB. — Action de l'anhydride phtalique sur la quinoléine. *Soc. chim.*, XXXIX, 608.
TROOST. — Densité de l'anhydride phtalique. *Soc. chim.*, XXXIV, 516.
VOHL. — Produits d'oxydation de la naphtaline. *Soc. chim.*, IX, 338.
WEHNEN. — Action de l'anhydride phosphorique sur l'anhydride phtalique. *Soc. chim.*, XXVI, 404.
WEITH. — Transformation de l'acide o-toluique en acide phtalique. *Soc. chim.*, XXIII, 469.
WIDMANN. — Acide phtalique dichloré. *Soc. chim.*, XXXIX, 180.
WISLICENUS. — Réduction de l'anhydride phtalique. *Soc. chim.*, XLV, 43.
WROBLEWSKI. — Oxydation du nitroxylène symétrique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 431, 610.
WURSTER. — Sur les benzines dibromées et l'acide isophtalique. *Soc. chim.*, XXII, 129, 131.

III

ACIDES $C^{18}H^8O^8$.

I

ACIDE UVITIQUE SYMÉTRIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8$.
Atom... $C^9H^8O^4 = CH^3.C^6H^3(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide mésidique.*

C CH³
HC 6 1 2 CH
C.CO²H 5 4 3 C.CO²H
CH

FIG. 78.

Il a été obtenu par Finck en faisant bouillir, pendant plusieurs heures, l'acide pyruvique avec de l'eau de baryte en excès ; il se produit un mélange de carbonate, d'oxalate, d'uvitate et d'uvitonate de baryum. Le même corps a été préparé par Fittig et Furtenbach, sous le nom d'*acide mésidique,* en oxydant à chaud le mésitylène par l'acide nitrique, ou encore l'acide mésitylénique par le mélange chromique :

$$\underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Mésitylène.}} + 3O^2 = \underbrace{C^{18}H^{10}O^4}_{\text{Acide mésitylénique.}} + H^2O^2.$$

$$C^{18}H^{10}O^4 + 3O^2 = C^{18}H^8O^8 + H^2O^2.$$

Il tient le milieu entre l'acide mésitylénique et l'acide trimésique.

PRÉPARATION. — SELS.

Pour le préparer, on fait bouillir le mésitylène avec de l'acide azotique étendu (1 partie d'acide d'une densité de 1,4 avec 2 parties d'eau). Après refroidissement, on sépare les acides du carbure non attaqué et du nitromésitylène au moyen d'un soluté de carbonate sodique ; on précipite par l'acide

chlorhydrique et on traite ensuite par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique pour décomposer l'acide nitromésitylénique. Le résidu est lavé à l'eau, redissous dans le carbonate de soude, précipité par l'acide chlorhydrique. On distille le tout dans un courant de vapeur d'eau, qui entraîne l'acide mésitylénique, tandis que l'acide uvitique reste comme résidu. On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'acide uvitique cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, incolores, qui se réunissent en faisceaux dendritiques ; dans l'alcool, en masses cristallines indistinctes. Il fond à 287-288 degrés et se sublime à une température plus élevée. Il est insoluble dans l'eau froide, fort peu soluble dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool et l'éther.

Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en toluène :

$$C^{18}H^8O^8 = 2\,C^2O^4 + C^{14}H^8.$$

En opérant dans des conditions plus ménagées, par exemple en traitant le sel calcique jusqu'à fusion avec de l'hydrate de chaux non en excès, on observe la formation de l'acide m-toluique (Bottinger, Ramsay) :

$$C^{18}H^8O^8 = C^2O^4 + C^{16}H^8O^4.$$

Enfin, le mélange chromique le convertit en acide trimésique :

$$C^{18}H^8O^8 + 3\,O^2 = H^2O^2 + C^{18}H^6O^{12}.$$

L'*uvitate de potassium*, $C^{18}H^6K^2O^8$, cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, solubles dans l'eau (Fittig et Furtenbach).

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^6Ca^2O^8 + H^2O^2$, est en petits cristaux, argentins, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^6Ba^2O^8 + H^2O^2$, plus soluble que le précédent, cristallise en choux-fleurs.

La solution neutre du sel ammoniacal donne avec le sulfure de cuivre, l'azotate de plomb, le chlorure ferrique et le sulfate de zinc, des précipités volumineux, peu solubles.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^6Ag^2O^8$, est en cristaux incolores, arborescents, légèrement solubles dans l'eau bouillante.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{18}H^8O^8)$, en atomes :

$$C^{13}H^{16}O^4 = C^9H^6O^4(C^2H^5)^2,$$

qu'on obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'acide, est sous forme d'une masse cristalline, radiée, incolore, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, fusible à 35 degrés (F. et F.).

ACIDE NITRO-UVITIQUE.

Équiv... $C^{18}H^7(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^9H^7(AzO^2)O^4 = CH^3.C^6H^2(CO^2H)^2$.

On chauffe au bain-marie, pendant trois jours, 1 partie d'acide uvitique avec 5 à 6 parties d'un mélange à poids égaux d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique ; on ajoute de temps en temps de l'acide azotique. En versant le tout dans l'eau froide, il se précipite un corps blanc de neige, et les eaux mères ne retiennent que fort peu de matières organiques en dissolution. Ce précipité est formé de deux corps inégalement solubles, constituant deux modifications isomériques (α et β).

L'*acide α-nitro-uvitique*, qui constitue le produit le plus abondant, est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse bouillante l'abandonne en aiguilles groupées en mamelons, mélangées de longs cristaux prismatiques aciculaires ; ces cristaux fondent tous à 226-227 degrés ; le produit fondu se concrète de nouveau à 222 degrés ; ils renferment deux molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel de potassium*, $C^{18}H^5K^2AzO^{12} + H^2O^2$, cristallise en aiguilles microscopiques ; il est très soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^5Ca^2AzO^{12} + 3H^2O^2$, est sous forme de belles aiguilles assez solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^5Ba^2AzO^{12} + H^2O^2$, est peu soluble dans l'eau bouillante. Il perd son eau de cristallisation à 150 degrés.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit un acide amidé, $C^{18}H^7(AzH^2)O^8$, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, auquel il communique une belle fluorescence d'un bleu verdâtre.

L'*acide β-nitro-uvitique*, beaucoup plus soluble que son isomère, se dépose dans les eaux mères concentrées, sous forme de rhomboïdes aigus, transparents, fusibles à 249-250 degrés. Il renferme un équivalent d'eau, qui se dégage à 120 degrés. Par réduction, il se transforme en *acide β-amido-uvitique*, corps insoluble dans l'eau, donnant avec l'alcool une solution bleue, fluorescente.

ACIDE SULFO-UVITIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}S^{2}O^{14} = C^{18}H^{8}O^{8}.S^{2}O^{6}$.
Atom... $C^{9}H^{8}SO^{7} = CH^{3}.C^{6}H^{2}(SO^{3}H)(CO^{2}H)^{2}$.

C.CH^3
(SO^3H)C 6 1 2 CH
CO^2HC 5 4 3 C.CO^2H
CH

Fig. 79.

Il a été préparé par Jacobsen en traitant l'acide sulfamido-uvitique par l'acide chlorhydrique concentré.

Le *sel acide de potassium*, $C^{18}H^{7}KS^{2}O^{14} + 2H^{2}O^{2}$, en atomes :

$$C^{6}H^{2}.CH^{3}(CO^{2}H)^{2}SO^{3}K + 2H^{2}O,$$

est très soluble dans l'eau. Il se dépose d'une solution bouillante en grandes lames et en tables rhombiques ; on obtient l'acide libre en le traitant par l'acétate de plomb, décomposant le sel plombique par l'hydrogène sulfuré, concentrant en consistance sirupeuse et ajoutant un peu d'acide sulfurique pour faciliter la cristallisation. Il se dépose alors en petits cristaux aciculaires, anhydres.

Le *sel potassique neutre* se dépose d'une solution concentrée en cristaux durs et transparents.

Le *sel neutre de baryum*, $C^{18}H^{5}Ba^{3}S^{2}O^{14}$, obtenu en saturant l'acide par le carbonate de baryum, se dépose par concentration en croûtes cristallines, formées d'aiguilles microscopiques. Il est un peu moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, qui en dissout 3,23 parties à la température de 12°,5.

La solution du sel potassique neutre prend une coloration brune avec le perchlorure de fer, sans précipité ; avec le sulfate de cuivre, à chaud, elle donne un précipité bleu, cristallin ; avec l'acétate ou l'azotate de plomb, un précipité volumineux, devenant cristallin à chaud ; avec le sous-acétate de plomb, un précipité amorphe ; avec l'azotate d'argent, un précipité qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles aplaties ; enfin, avec l'azotate mercurique, un précipité gélatineux.

La solution du sel acide de potassium ne précipite pas les sels ci-dessus, sauf l'acétate neutre de plomb, qui donne un corps soluble dans l'eau bouillante et cristallisable en aiguilles ; elle précipite, en outre, l'azotate mercurique, comme le sel neutre.

II

ACIDE MÉTHYLTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{8} = C^{16}H^{5}(C^{2}H^{3})O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{4} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

SYN. — *Acide (a-)xylidique.*

C.CO²H
1
HC. 6 2 CH
HC 5 3 C(CH³)
4
C.CO²H

FIG. 80.

Fittig et Laubinger l'ont préparé en oxydant par l'acide nitrique dilué le pseudocumol (a), l'acide xylylique et l'acide p-xylylique, $C^{18}H^{10}O^{4}$:

$$C^{18}H^{12} + 6O^{2} = C^{18}H^{8}O^{8} + 2H^{2}O^{2}.$$
$$C^{18}H^{10}O^{4} + 3O = C^{18}H^{8}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

Il se précipite de ses solutions salines sous forme d'une poudre amorphe, volatile sans décomposition, à peine soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool; par l'évaporation spontanée de sa solution alcoolique, il se dépose en mamelons granuleux, cristallins, fusibles à 280-283 degrés, sublimables au-dessous de cette température. Traité par le permanganate de potassium, en solution neutre, il se convertit en acide trimellique (Krinos) :

$$C^{18}H^{6}K^{2}O^{8} + 2MnKO^{8} = C^{18}H^{3}K^{3}O^{12} + KHO^{2} + H^{2}O^{2} + 2MnO^{2}.$$

Les *xylidates de baryum* et *de calcium*, qui sont très solubles dans l'eau, cristallisent difficilement.

Les *xylidates de plomb*, *de cuivre* et *d'argent* sont des précipités amorphes. 110 parties d'eau à zéro dissolvent 36 parties de *sel de zinc;* à 100 degrés, 0,735 seulement (Jacobsen).

La propriété de former des sels difficilement cristallisables ou incristallisables distingue nettement l'acide xylidique de son isomère, l'acide uvitique.

Traité par une solution étendue d'acide chromique, l'acide xylidique n'engendre que les acides carbonique et acétique, sans trace de composés aromatiques, fait qui se présente aussi avec l'acide uvitique, quand on ne modère pas l'oxydation.

III

ACIDE a-MÉTHYLISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8 = C^{16}H^5(C^2H^3)O^8$.
Atom... $C^9H^8O^4 = CH^3.C^6H^3(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide β-xylidique.*

$C.CO^2H$
HC CH
HC $C.CO^2H$
$C(CH^3)$

FIG. 81.

Il résulte de l'oxydation à froid de l'acide isoxylique au moyen du permanganate de potassium (Jacobsen). Il prend encore naissance :

1° Par la fusion avec le formiate de sodium de l'α-toluène-disulfonate de potassium (Hakansonn) ou du sulfamine-m-toluate de potassium (Iles et Remsen);

2° En oxydant l'alcool pseudocuménylique, $C^{18}H^{12}O^4$ (Gadd et Hjelt);

3° Lorsqu'on oxyde, par l'acide azotique étendu, l'acide correspondant à l'o-méthyl-p-propylacétylbenzine, $C^{24}H^{16}O^2$, en atomes :

$$C^{12}H^{16}O = CH^3.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}CO.CH^3\\ C^3H^7;\end{matrix}\right.$$

ou encore en partant du p-xylylméthylacétone (Claus).

Il ne se dissout qu'en petite quantité dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement en groupes d'aiguilles microscopiques ; une solution concentrée, préparée avec de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, vers 220 degrés, l'abandonne en lamelles rhombiques. Il se dissout assez bien dans l'alcool chaud, qui le laisse déposer en petites aiguilles brillantes. Il fond à 320-330 degrés, mais se sublime déjà au-dessous de cette température. Il ne donne pas d'anhydride avec le chlorure d'acétyle, ni de corps fluorescent lorsqu'on le fond avec la potasse. Chauffé à 160 degrés avec de l'acide sulfurique, il donne un acide sulfoné, que l'acide chlorhydrique à 220 degrés transforme en un acide phénolique, l'acide op-homo-isophtalique, $C^{18}H^8O^{10}$.

Le *sel d'ammonium* est très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* est une masse gommeuse.

Le *sel de zinc* est plus soluble à froid qu'à chaud.

Le *sel d'argent* est assez soluble dans l'eau chaude ; il cristallise par le refroidissement en petits mamelons, durs et incolores.

Le *sel de cuivre* est un précipité bleu clair, floconneux.

IV

ACIDE ISOXYLIDIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8$.
Atom... $C^9H^8O^4 = CH^3.C^6H^3(CO^2H)^2$.

Lorsqu'on fond avec le double de son poids de formiate sodique le crésyldisulfite de potassium (γ-toluène-disulfonate), jusqu'à ce que la masse soit devenue presque solide et verte, puis qu'on reprend par l'eau acidulée et qu'on agite avec l'éther, ce dernier s'empare d'une substance cristalline, qu'on purifie en passant par le sel de baryum : c'est l'acide isoxylidique de Senhofer.

Il cristallise en aiguilles microscopiques, fusibles à 310-315 degrés. Il est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther, sublimable en aiguilles bien formées. Le chlorure ferrique ne le colore pas ; ses sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^6Ba^2O^8 + 2H^2O^2$, est une masse cristalline, confuse, qui se déshydrate vers 140 degrés.

Le *sel de zinc* s'obtient en neutralisant l'acide par l'ammoniaque et en ajoutant au soluté du sulfate de zinc. Dans ces conditions, l'acide a-xylidique n'est point précipité.

Le *sel de plomb* est amorphe et insoluble.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert clair, amorphe et insoluble.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^6Ag^2O^8$, se prépare par double décomposition. C'est une masse floconneuse, amorphe et anhydre, à peine soluble dans l'eau bouillante.

V

ACIDE TOLUYLENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8$.
Atom... $C^9H^8O^4 = CH^3.C^6H^3(CO^2H)^2$.

Le cyanure de potassium réagit sur le chlorocrésylsulfite de potassium (chlorotoluolsulfonate) pour fournir à la sublimation de longues aiguilles aplaties, répondant à la formule d'un nitrile, le cyanotoluylène :

$$C^{18}H^6Az^2 = C^{14}H^6(C^2Az)^2.$$

Traité par une lessive bouillante de potasse, ce nitrile perd son azotate à l'état d'ammoniaque et se convertit en acide dicarboné, qui se précipite en acidifiant la liqueur alcaline avec l'acide sulfurique :

$$C^{18}H^6Az^2 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{18}H^8O^8.$$

Il se présente alors sous forme de flocons incolores ; on l'obtient de même en précipitant ses solutés salins par un acide. Il n'a pas été autrement étudié (Irelan).

VI

ACIDE HOMOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{9}H^{8}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide isuvitique, Acide phénylacéto-o-carbonique.*

Il prend naissance, en même temps que la phloroglucine, les acides acétique et pyrotartrique, lorsqu'on fond avec la potasse caustique la portion de la gomme-gutte soluble dans l'alcool (Barth et Hlasiwetz).

Wislicenus a obtenu le même corps en faisant bouillir avec de la potasse diluée l'acide ω-cyano-o-toluique, $C^{16}H^{7}(C^{2}Az)O^{4}$, ou acide phénylacétonitrile-carbonique, dérivé du phtalide.

Il cristallise en colonnettes fusibles à 175 degrés, en perdant de l'eau. Il est très soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'eau et dans l'éther, insoluble dans la benzine et le chloroforme. La chaux sodée le dédouble au rouge en acide carbonique et en toluène; par fusion avec la potasse caustique, il donne de l'acide o-toluique; le permanganate le change en acide phtalique (Schreder).

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{6}Ca^{2}O^{8} + 2H^{2}O^{2}$, est en poudre cristalline, peu soluble dans l'eau (W.).

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{6}Ba^{2}O^{8}$, est très soluble dans l'eau.

Le *sel de cadmium*, $2C^{18}H^{7}CdO^{8} + 5H^{2}O^{2}$, s'obtient en neutralisant l'acide par le carbonate de cadmium. Il cristallise en prismes courts, assez solubles.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{6}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité amorphe, insoluble dans l'eau (H. et B.).

L'*éther monoéthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{8}O^{8})$, cristallise dans l'eau en fines aiguilles, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine (W.).

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{18}H^{8}O^{8})$, en atomes :

$$C^{13}H^{16}O^{4} = C^{9}H^{6}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

est un liquide bouillant à 192 degrés (Gabriel).

L'*anhydride* a été obtenu par W. Wislicenus en traitant l'acide par le chlorure d'acétyle. Il cristallise dans la benzine en prismes allongés, fusibles à 140,5-141 degrés; soumis à l'ébullition dans l'eau, il reproduit son générateur, fusible à 173°,5 (W.). On peut le sublimer, mais il se décompose à la distillation. Traité par la résorcine et l'acide sulfurique concentré, il engendre une substance analogue à la fluorescéine.

VII

ACIDE HOMO-ISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8$.
Atom... $C^9H^8O^4 + CO^2H.C^6H^4.CH^2.CO^2H$.

Obtenu par Allèn et Underwood en oxydant par l'acide chromique la diéthylbenzine, préparée avec la benzine et le chlorure d'éthyle.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles qui se subliment, sans fondre, à 200-210 degrés.

Le *sel d'argent* répond à la formule $C^{18}H^6Ag^2O^8$.

VIII

ACIDE HOMOTÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{18}H^8O^8$.
Atom... $C^9H^8O^4 = CO^2H.C^6H^4.CH^2.CO^2H$.

L'oxydation de la propylisopropylbenzine par l'acide azotique étendu de son volume d'eau fournit deux acides différemment solubles dans la benzine : l'acide propylbenzoïque, le plus soluble, isomère avec l'acide cuminique, et l'acide homotéréphtalique.

L'acide homotéréphtalique est une poudre jaunâtre, sublimable, insoluble dans la plupart des dissolvants.

Le *sel de baryum* a pour formule :

$$C^{18}H^6Ba^2O^8 + 3\,Aq.$$

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^6Ag^2O^8$, est anhydre.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE UVITIQUE ET DE SES ISOMÈRES.

ALLÈN et UNDERWOOD. — Sur un procédé d'oxydation de la diéthylbenzine. *Soc. chim.*, XL, 100.
BARTH et HLASIWETZ. — Action de la potasse caustique sur la gomme-gutte. *Soc. chim.*, VI, 338.
BÖTTINGER. — Sur quelques dérivés de l'acide uvitique. *Soc. chim.*, XXVII, 27.
CLAUS. — Acide méthylisophtalique. *Soc. chim.*, XLVI (1841).
FINCK. — Acide uvitique. *Rép. de chim. pure*, 440 (1862).

FITTIG et FURTENBACH. — Oxydation du mésitylène: acide mésidique. *Soc. chim.*, X, 40.
FITTIG et LAUBINGER. — Acide méthyltéréphtalique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXI, 276; *Soc. chim.*, XI, 83.
HAKANSSON. — Sur l'acide α-crésylsulfureux et sur quelques-uns de ses dérivés. *Deuts. chem. Gesell.*, V, 1088; *Soc. chim.*, XX, 393.
IRELAN. — Sur le cyanotoluylène et l'acide qui en dérive. *Soc. chim.*, XIII, 364.
JACOBSEN. — Acide sulfo-uvitique. *Soc. chim.*, XXXVI, 590.
— Oxydation de l'acide isoxylylique. *Soc. chim.*, XXXVII, 263.
KRINOS. — Transformation de l'acide xylidique en acide trimellique. *Soc. chim.*, XXX, 220.
PATERNO et SPICA. — Sur la propylisopropylbenzine. *Soc. chim.*, XXX, 308.
PLÖCHL et WOLFRUM. — Condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'acide hippurique. *Soc. chim.*, XLVI, 36.
SENHOFER. — Acide isoxylidique. *Soc. chim.*, XVIII, 460.
WISLICENUS (W.). — Ation du cyanure de potassium sur le phtalide. *Soc. chim.*, XLV, 597.
— Acide phénylacétique-*o*-carbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 198.

IV

ACIDES $C^{20}H^{10}O^{8}$.

I

ACIDE α-MÉTHYL-O-HOMOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH(CH^{3}).CO^{2}H$.

Chauflé à 80 degrés avec de l'acide sulfurique concentré, ou à 100 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant, l'o-cyanobenzyle (homo-o-phtalonitrile) se transforme en homo-o-phtalimide : dans les mêmes conditions, l'α-méthyl-homo-o-phtalonitrile se convertit en α-méthylhomo-o-phtalimide; ce dernier corps, attaqué à son tour par l'acide chlorhydrique fumant, après deux heures de chauffe vers 200 degrés, se change en acide α-méthylhomo-o-phtalique (Gabriel).

Poudre cristalline, fusible à 146-147 degrés, donnant un sel de baryum cristallisable.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{8}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité floconneux, qui se transforme en une poudre cristalline à l'ébullition (G.).

Le *nitrile*, $C^{20}H^{8}Az^{2}$, cristallise en prismes fusibles à 36-37 degrés, bouillant à 284-286 degrés. Il est peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool et dans l'éther (G.).

II

ACIDE DIMÉTHYLISOPHTALIQUE SYMÉTRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{16}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{2}$.

Syn. — *Acide α-cumidique.*

C.CO²H
(CH³)C 6 1 2 CH
HC 5 4 3 C.CO²H
C.(CH³)

Fig. 82.

Jannasch a décrit, sous le nom d'*acide cumidique*, un acide bibasique, qui se forme en même temps que l'acide cumylique, lorsqu'on oxyde le durol (s-tétraméthylbenzine) par l'acide azotique étendu. Suivant Schnapauff, il se

forme, dans cette réaction, deux acides isomériques qu'on sépare par cristallisation de leurs éthers diméthyliques dans l'esprit de bois bouillant. On commence l'oxydation avec l'acide azotique, et on la termine avec le permanganate de potassium. On obtient d'abord un éther en gros cristaux, l'éther de l'acide β; puis un second éther fusible à 76 degrés, l'éther de l'acide α.

L'acide α-cumidique, à l'état d'éther diéthylique, prend encore naissance lorsqu'on attaque le dibromo-m-xylène par l'éther chloroxycarbonique et l'amalgame de sodium, à une température de 110 degrés (S.).

Il cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, sublimables, fusibles au delà de 320 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante, davantage dans l'alcool, surtout à chaud.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{8}Ba^{2}O^{8} + 3\,Aq$, est très soluble dans l'eau. Chauffé au rouge avec de la chaux, il donne du m-xylène, en petite quantité (S.).

L'*éther diméthylique*, $2\,C^{2}H^{2}(C^{20}H^{10}O^{8})$, en atomes :

$$C^{12}H^{14}O^{4} = C^{10}H^{8}O^{4}(CH^{3})^{2},$$

cristallise en lamelles minces ou en longues aiguilles, fusibles à 76 degrés.

III

ACIDE DIMÉTHYLTÉRÉPHTALIQUE SYMÉTRIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{16}H^{14}(C^{2}H^{3})^{2}(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{2}$.

Syn. — *Acide β-cumidique.*

C.CO²H (1); C(CH³) (2); CH (3); CCO²H (4); (CH³)C (5); HC (6)

Fig. 83.

Il prend naissance, comme on l'a dit plus haut, dans l'oxydation de la tétraméthylbenzine symétrique. On saponifie son éther méthylique par la potasse.

Il cristallise dans l'alcool en prismes microscopiques, sublimables en lamelles. Il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, fort peu dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{8}Ba^{2}O^{8} + 5\,Aq$, cristallise en tables superposées, très solubles dans l'eau. Chauffé avec la chaux, il fournit un peu de p-xylène :

$$C^{20}H^{10}O^{8} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{16}H^{10}.$$

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{20}H^{10}O)^8$, en atomes :

$$C^{12}H^{24}O^4 = C^{10}H^8O^4(CH^3)^2,$$

cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 114 degrés, bouillant à 297 degrés (corr.). Il est moins soluble dans l'esprit de bois que son isomère, ce qui permet d'opérer la séparation des deux éthers (S.).

IV

ACIDE O-PHÉNYLENDIACÉTIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^8 = C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^4 = C^6H^4(CH^2.CO^2H)^2$.

C.CH²CO²H
1
HC 6 2 C.CH²CO²H
HC 5 3 CH
4
CH

FIG. 84.

On obtient le nitrile correspondant lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours le ω_2-dibromo-o-xylène, $C^{16}H^8Br^2$, en atomes :

$$C^8H^8Br^2 = C^6H^4(CH^2Br)^2,$$

avec deux molécules de cyanure de potassium dissous d'abord dans un peu d'eau, puis additionné de 2 ou 3 volumes d'alcool. On étend d'eau, on agite avec de l'éther, on évapore la solution éthérée. Le résidu est comprimé, purifié par cristallisation dans l'éther, et saponifié au moyen de l'acide sulfurique dilué (Baeyer et Pape).

L'acide phénylendiacétique cristallise en fines aiguilles, fusibles à 150 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^8Ag^2O^8$, est un précipité insoluble.

Le *nitrile*, $C^{20}H^8Az^2$, est en cristaux fusibles à 59-60 degrés, légèrement volatils dans la vapeur d'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther (B. et P.).

V

ACIDE M-PHÉNYLENDIACÉTIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{20}O^{8} = C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}(CH^{2}.CO^{2}H)^{2}$.

On obtient le nitrile correspondant (cyanure de m-xylylène, $C^{20}H^{8}Az^{2}$) en chauffant, pendant deux heures, au bain-marie, du bromure de m-xylène en solution alcoolique avec une solution aqueuse de cyanure de potassium en excès; la saponification s'opère en chauffant le produit pendant six heures avec la potasse alcoolique.

L'acide m-phénylène-diacétique cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, fusibles à 170 degrés, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans la ligroïne et le chloroforme. Il distille sans altération et ne paraît pas susceptible de fournir un anhydride.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{8}Ag^{2}O^{8}$, est sous forme d'un précipité amorphe (Kipping).

VI

ACIDE P-PHÉNYLENDIACÉTIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}(CH^{2}.CO^{2}H)^{2}$.

Syn. — *Acide p-xylénique* ou *p-xylendicarbonique.*

Le nitrile a été préparé par Biedermann en traitant le ω_2-dibromo-p-xylène par deux molécules de cyanure de potassium en solution alcoolique. On obtient le même corps au moyen du dérivé chloré correspondant, $C^{20}H^{8}Cl^{2}$ (Klippert). On le saponifie par la potasse alcoolique (B.) ou par l'acide chlorhydrique concentré (K.).

Il cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles, aplaties, soyeuses, fusibles à 236 degrés (B.), 244 degrés (Klippert), à 240-241 degrés (Kipping). On peut le sublimer et le distiller, sans formation d'anhydride. Il est peu soluble dans l'eau froide, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Les *sels d'ammonium* et *de potassium* sont très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{8}Ba^{2}O^{8} + 5$ Aq, cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool (Kl.).

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{8}Ca^{2}O^{8} + 2\ H^{2}O^{2}$, cristallise en lamelles minces, à peu près aussi solubles à chaud qu'à froid; l'alcool précipite sa solution aqueuse en fines aiguilles contenant trois molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel de zinc*, $C^{20}H^8Zn^2O^8$, est une poudre amorphe, insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool.

Le *sel de cuivre*, $C^{20}H^8Cu^2O^8$, est sous forme d'une masse pulvérulente, verte, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^8Ag^2O^8$, s'obtient par double décomposition au moyen d'un sel alcalin et du nitrate d'argent.

Précipité blanc, cristallin, notablement soluble dans l'eau (Kl.).

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{20}H^{10}O^8)$, en atomes :

$$C^{12}H^{14}O^4 = C^{10}H^8O^4(CH^3)^2,$$

cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en lamelles nacrées, fusibles à 56-57 degrés.

L'*éther diéthylique* fond à 57°,5-58 degrés (Kl.).

Le *chlorure*, $C^{20}H^8Cl^2O^4$, est un liquide huileux, pouvant être distillé sans altération.

VII

ACIDE O-HYDROCINNAMO-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^8$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^4 = CO^2H.C^6H^4.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Obtenu par Gabriel et Michael en soumettant à l'action de l'amalgame de sodium l'acide o-cinnamo-carbonique, $C^{20}H^8O^8$.

Wislicenus a préparé le même corps en chauffant à 190 degrés l'acide benzylmalonique-o-carbonique, lequel se décompose, avant de fondre, en perdant de l'acide carbonique :

$$C^{22}H^{10}O^{12} = C^2O^4 + C^{20}H^{10}O^8.$$

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, brillantes, fusibles à 165-166 degrés (G. et M.).

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^8Ag^2O^8$, est un précipité floconneux, peu soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme d'aiguilles cristallines microscopiques.

ACIDE DIBROMOHYDROCINNAMO-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^8Br^2O^8$.
Atom... $C^{10}H^8Br^2O^4 = CO^2H.C^6H^4.CHBr.CHBr.CO^2H$.

Résulte de la combinaison directe du brome avec l'acide o-cinnamo-carbonique.

Il cristallise en longs faisceaux, fondant à 212-213 degrés; à cette température, il y a déjà décomposition partielle, car les cristaux brunissent, et cette altération s'accompagne d'un dégagement gazeux (Gabriel et Michael).

ACIDE DIBROMOHYDROCINNAMO-P-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{8}Br^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{8}BrO^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CHBr.CHBr.CO^{2}H$.

Obtenu par Löw en chauffant à 100 degrés, avec un peu d'eau, 5 parties d'acide p-cinnamo-carbonique, avec 4,5 parties de brome.

Il cristallise aisément dans l'alcool méthylique; il est fort peu soluble dans l'éther, non fusible.

ACIDE DIBROMO-M-NITROHYDROCINNAMO-P-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{7}Br^{2}AzO^{12} = C^{20}H^{7}Br^{2}(AzO^{4})O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{7}Br^{2}AzO^{6} = CO^{2}H.C^{6}H^{3}(AzO^{2}).CHBr.CHBr.CO^{2}H$.

Se forme lorsqu'on fait réagir le brome sur l'acide m-nitrocinnamo-p-carbonique (Löw).

Ce corps se décompose vers 220 degrés; une lessive concentrée de soude le convertit en acide nitrophénylpropiolcarbonique, $C^{20}H^{5}(AzO^{2})O^{8}$.

VIII

ACIDE BENZYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{6}H^{3}(C^{14}H^{7})O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH(CO^{2}H)^{2}$.

L'éther se forme synthétiquement lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzyle sur l'éther malonique sodé (Conrad).

Claisen et Crismer réduisent l'acide benzalmalonique par l'amalgame de sodium :

$$C^{20}H^{8}O^{8} + H^{2} = C^{20}H^{10}O^{8}.$$

Il est sous forme de cristaux qui appartiennent au système triclinique.

Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine chaude. Il fond à 117 degrés; vers 180 degrés, il se dédouble en acides carbonique et hydrocinnamique :

$$C^{20}H^{10}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{10}O^{4}.$$

Lorsqu'on l'attaque par l'acide nitrique concentré, il ne se fait pas de dérivé nitré, mais il se dégage de l'acide carbonique (Franchimont).

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{8}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité cristallin.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{20}H^{10}O^{8})$, en atomes :

$$C^{16}H^{18}O^{4} = C^{10}H^{8}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

bout vers 300 degrés; sa densité à 15 degrés est de 1,077 (C.).

ACIDE BENZYLCHLOROMALONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{9}ClO^{8}$.
Atom... $C^{10}O^{9}ClO^{4} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CCl(CO^{2}H)^{2}$.

L'éther diéthylique, $2\,C^{4}H^{4}(C^{20}H^{9}ClO^{8})$, prend naissance lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzyle sur l'éther chloromalonique sodé, liquide qui bout vers 305 degrés en perdant à la fois de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique; sa densité est de 1,15 à 19 degrés. La potasse alcoolique le dédouble en alcool et acide benzyltartronique, $C^{20}H^{10}O^{10}$, accompagné d'un peu d'acide cinnamique.

ACIDE PHÉNYLBROMO-ISOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{9}BrO^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{9}BrO^{4} = C^{6}H^{5}.CHBrCH(CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu par Stuart en abandonnant à lui-même, pendant deux ou trois jours, l'acide benzalmalonique au contact de l'acide bromhydrique concentré.

Poudre amorphe, que l'eau bouillante dédouble en acides bromhydrique, carbonique et cinnamique.

ACIDE PHÉNYLDIBROMO-ISOSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{8}Br^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{8}Br^{2}O^{4} = C^{6}H^{5}.CHBr.CHBr.(CO^{2}H)^{2}$.

Résulte de l'action du brome sur l'acide benzalmalonique, en présence du chloroforme (Stuart). Il fond à 96 degrés, en perdant de l'acide bromhydrique. L'eau le décompose en acides carbonique, bromhydrique et α-bromo-cinnamique (S.).

ACIDE NITROSOBENZYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{9}(AzO^{2})O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{9}(AzO)O^{4} = C^{7}H^{7}(OAz).C(CO^{2}H)^{2}$.

L'éther se forme lorsqu'on traite successivement l'éther nitrosomalonique par l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle (Conrad et Bischoff).

L'acide libre cristallise en lamelles qui fondent à 120 degrés, avec dégagement d'acide carbonique, d'acide cyanhydrique et d'alcool benzylique. L'eau le décompose à l'ébullition d'une manière analogue :

$$C^{20}H^9(AzO^2)O^8 = 2\,C^2O^4 + C^2AzH + C^{14}H^8O^2.$$

Au contact de l'acide iodhydrique fumant, il y a formation d'iodure de benzyle, dès la température ordinaire (Meyer et Müller).

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^7K^2(AzO^2)O^8 + H^2O^2$, cristallise en prismes. Chauffé vers 180 degrés, il fournit du carbonate de potassium, du cyanure de potassium, du gaz carbonique, de l'acide cyanhydrique et de l'alcool benzylique.

ACIDE P-NITROBENZYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^9(AzO)^4O^8$.
Atom... $C^{10}H^9(AzO^2)O^4 = C^6H^4(AzO^2).CH^2CH(CO^2H)^2$.

L'éther correspondant se forme en petite quantité, à côté de l'éther dinitrodibenzylmalonique, lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzyle p-nitré sur le dérivé sodique de l'éther malonique; comme il est plus soluble que cet éther dinitré, on l'isole aisément, puis on le saponifie par la potasse aqueuse (Lellmann et Schleich).

L'acide libre est une poudre jaune-citron, qui se carbonise sans fondre vers 240 degrés.

Les *sels de baryum* et *de calcium* sont des précipités jaune-citron.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4[^{20}H^9(AzO^4)O^8]$, cristallise dans la ligroïne en prismes fusibles à 63 degrés.

ACIDES NITROPHÉNYLBROMO-ISOSUCCINIQUES.

Équiv... $C^{20}H^8Br(AzO)^4O^8$.
Atom... $C^{10}H^8Br(AzO^2)O^4 = C^6H^4(AzO^2).CHBr.CH(CO^2H)^2$.

1° *Acide ortho-nitré.*

On ne peut l'obtenir, comme ses isomères, avec l'acide o-nitrobenzalmalonique et l'acide bromhydrique, car il se fait un produit de condensation complexe. L'éther diéthylique correspondant se forme au contraire facilement lorsqu'on traite l'éther o-nitrobenzalmalonique par l'acide bromhydrique concentré. Cet éther, qui fond à 68 degrés, n'est décomposé ni par l'eau, ni par l'alcool (Stuart).

2° *Acide méta-nitré.*

Préparé par Stuart au moyen de l'acide m-nitrobenzalmalonique et de l'acide bromhydrique fumant.

Poudre amorphe, que l'eau décompose avec production d'acide m-nitrocinnamique; avec l'alcool, on régénère l'acide m-nitrobenzalmalonique.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4[C^{20}H^8Br(AzO^4)O^8]$, résulte de l'action de l'acide bromhydrique sur l'éther diéthylique de l'acide m-nitrobenzalmalonique. Il est en cristaux fusibles à 88 degrés, non décomposables par l'eau et l'alcool.

3° *Acide para-nitré.*

Résulte de l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide p-nitrobenzalmalonique.

L'eau le change en acide p-nitrocinnamique; l'alcool, en acide p-nitrobenzalmalonique (Stuart).

L'*éther diéthylique* cristallise dans le sulfure de carbone en prismes fusibles à 89 degrés, sur lesquels l'eau et l'alcool n'ont pas d'action.

ACIDES NITROPHÉNYLDIBROMO-ISOSUCCINIQUES.

Équiv... $C^{30}H^7Br^2(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^{10}H^7Br^2(AzO^2)O^4 = C^6H^4(AzO^2).CBr.CHBr(CO^2H)^2$.

1° *Acide méta-nitré.*

Se prépare au moyen de solutions chloroformiques de brome et d'acide m-nitrobenzalmalonique (Stuart).

L'eau le décompose en acides bromhydrique, carbonique, m-nitro-α-bromocinnamique.

2° *Acide para-nitré.*

Se prépare, comme le précédent, au moyen de l'acide p-nitrobenzalmalonique et du brome.

L'eau le décompose en acides bromhydrique, carbonique et p-nitro-α-bromocinnamique (Stuart).

IX

ACIDE PHÉNYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{8}H^{5}(C^{12}H^{5})O^{8}$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH(CO^{2}H).CH^{2}.CO^{2}H$.

En traitant le chlorostyrol de Friedel, $C^{16}H^{7}Cl$, par le cyanure de potassium dans l'espoir de réaliser la synthèse du nitrile de l'acide atropique, Rügheimer a obtenu un coprs que l'eau de baryte transforme en acide phénylsuccinique. On chauffe pendant dix heures, à 200-220 degrés, 4 parties de chlorostyrol, 2,5 parties de cyanure de potassium et 25 parties d'alcool. La production d'un nitrile succinique phénylé paraît reposer sur la mise en liberté d'acide cyanhydrique, résultant d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique due au dédoublement du chlorostyrol :

$$C^{16}H^{7}Cl + C^{2}AzH + C^{2}AzK = KCl + C^{16}H^{8}(C^{2}Az)^{2}.$$

On prépare d'ailleurs l'acide phénylsuccinique en faisant réagir l'éther sodacétique sur le phénylbromacétate d'éthyle et en décomposant l'éther formé par une lessive concentrée de potasse caustique (Rügheimer) :

$$2C^{4}H^{4}(C^{24}H^{12}O^{10}) + 3KHO^{2} = C^{20}H^{8}K^{2}O^{8} + 2C^{4}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{3}KO^{4}.$$

Spiegel fait réagir l'éther chloracétique sur le sodium-malonate d'éthyle.

Il se forme par analyse lorsqu'on fond l'acide phénylcarboxylsuccinique, $C^{22}H^{10}O^{12}$:

$$C^{22}H^{10}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{20}H^{10}O^{8};$$

ou encore lorsqu'on fond avec de la potasse l'acide hydrocornicularique, $C^{34}H^{10}O^{6}$:

$$C^{34}H^{16}O^{6} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{8} + C^{20}H^{10}O^{8}.$$

Le résidu est purifié par le noir lavé et l'eau bouillante; par le refroidissement, après filtration, l'acide se dépose en aiguilles incolores, groupées en rosettes. L'acétone l'abandonne en courtes aiguilles, groupées en mamelons.

Il fond à 167 degrés (S.), à 166-167 degrés (Conrad), à 162 degrés (R.). Il est peu soluble dans la benzine et le chloroforme, très soluble dans l'alcool, l'acétone et l'éther, à peine dans la ligroïne.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{8}Ca^{2}O^{8}$, se précipite sous forme pulvérulente lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium dans une solution du sel ammoniacal. En opérant à froid, le sel retient deux molécules d'eau. Il est peu soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* présente des caractères analogues.

Les *sels d'argent* et *de plomb* sont sous forme de flocons amorphes, à peine solubles dans l'eau.

L'*anhydride*, $C^{20}H^{8}O^{6}$, a été préparé par Spiegel en chauffant l'acide seul, ou mieux avec l'anhydride acétique. Il fond à 45-50 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, la benzine et la ligroïne, très soluble dans l'alcool. L'eau bouillante et les lessives alcalines reproduisent son générateur.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{20}H^{10}O^{8}$.

BAEYER et PAPE. — Acide o-phénylène-acétique. *Deuts. chem. Gesell.*, XVII, 447.

BIEDERMANN. — Acide phénylène-diacétique. *Soc. chim.*, XVIII, 403.

CONRAD. — Acide benzylmalonique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 71.

GABRIEL. — Sur l'homo-o-phtalimide et l'acide méthyl-o-homophtalique. *Soc. chim.*, XLIX, 368.

GABRIEL et MICHAEL. — Action des agents déshydratants sur les acides : acide o-cinnamo-carbonique. *Soc. chim.*, XXXI, 319.

JANNASCH. — Produits d'oxydation du durol. *Soc. chim.*, XV, 275.

KIPPING. — Acides m- et p-phénylène-diacétiques. *Soc. chim.*, XLIX, 991.

KLIPPERT. — Sur l'acide xylène-dicarboxylique. *Soc. chim.*, XXVIII, 212.

LELLMANN et SCHLEICH. — Éther de l'acide nitrobenzylmalonique. *Soc. chim.*, XLVII, 966.

LÖW. — Recherches sur l'aldéhyde téréphtalique. *Soc. chim.*, XLVI, 845.

RÜGHEIMER. — Sur l'acide phénylsuccinique. *Soc. chim.*, XXXVI, 473.

SCHNAPAUFF. — Sur les acides cumidiques. *Soc. chim.*, XLVII, 326.

SPIEGEL. — Acide vulpique : acides hydrocornicularique et phénylsuccinique. *Soc. chim.*, XXXVII, 223.

STUART. — Sur les acides nitrobenzylmaloniques. *Journ. of the chem. Soc. London*, XIL, 361; *Soc. chim.*, XLV, 454.

WISLICENUS (W.). — Acide o-hydrocinnamo-carbonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXLII, 39. Action du chlorure de phtalyle sur l'éther sodomalonique. *Soc. chim.*, 1, 573 (1889).

V

ACIDES $C^{22}H^{12}O^{8}$.

I

ACIDE MÉTHYLBENZYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{8} = C^{6}H^{2}(C^{2}H^{3})(C^{14}H^{7})O^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH^{2}\cdot C(CH^{3})(CO^{2}H)^{2}$.

L'éther diéthylique correspondant a été préparé synthétiquement par Conrad et Bischoff en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'éther benzylmalonique sodé, ou encore le chlorure de benzyle sur l'éther méthylmalonique. L'éther est ensuite saponifié à la manière ordinaire.

L'acide libre est en cristaux fusibles à 135 degrés. Au-dessus de cette température, il se dédouble en acide carbonique et en acide méthylbenzylacétique :

$$C^{22}H^{12}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{20}H^{12}O^{4}.$$

L'*éther diéthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{22}H^{12}O^{8})$, en atomes :

$$C^{15}H^{20}O^{4} = C^{11}H^{10}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

est un liquide bouillant vers 300 degrés, ayant pour densité 1,064 à la température de 15 degrés (C. et B.).

II

ACIDE α-ÉTHYLHOMO-O-PHTALIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{8} = C^{18}H^{7}(C^{4}H^{5})O^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH(C^{2}H^{5})CO^{2}H$.

On chauffe au bain-marie 10 grammes du nitrile correspondant, $C^{22}H^{10}Az^{2}$, avec 30 centimètres cubes d'acide sulfurique et on précipite par l'eau le produit de la réaction :

$$C^{22}H^{10}Az^{2} + 4\,H^{2}O^{2} = 2\,AzH^{3} + C^{22}H^{12}O^{8}.$$

Cet acide cristallise dans le sulfure de carbone en aiguilles fusibles à 97-99 degrés ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis dilués (Gabriel).

L'*α-éthylhomo-o-phtalonitrile*, $C^{22}H^{10}Az^2$, en atomes :

$$C^{11}H^{10}Az^2 = CAz.C^6H^4.CH(C^2H^5).CAz,$$

se prépare en dissolvant 5 grammes d'homophtalonitrile, $C^{18}H^6Az^2$, dans 25 centimètres cubes d'alcool tiède; d'autre part, on dissout dans autant d'alcool 0,85 de sodium et 3^{cc},5 d'iodure d'éthyle, puis on mélange les deux solutés.

Il cristallise en prismes durs, fusibles à 39-40 degrés, bouillant à 293-295 degrés.

III

ACIDE DIMÉTHYLHOMOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^8 = C^{18}H^6(C^2H^3)^2O^8$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^4 = CO^2H.C^6H^4.C(CH^3)^2.CO^2H$.

On dissout l'anhydride correspondant, $C^{22}H^{10}O^6$, dans une lessive bouillante de soude et on précipite la solution par l'acide chlorhydrique.

Cet acide diméthylé cristallise en aiguilles incolores, fondant vers 123 degrés pour se transformer en anhydride. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'eau chaude (Gabriel).

Le *sel dipotassique*, $C^{22}H^{10}K^2O^8 + H^2O^2$, s'obtient en dissolvant à chaud l'anhydride dans une solution de potasse caustique. Il cristallise en lamelles; son soluté aqueux, traité par l'acide sulfurique étendu, laisse déposer l'acide hydraté.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{10}Ag^2O^8$, est un précipité cristallin.

L'*anhydride*, $C^{22}H^{10}O^6$, s'obtient dans le traitement par l'acide chlorhydrique du di ou du triméthylhomophtalimide. Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 82-83 degrés, bouillant à 311-312 degrés. Chauffé avec la chaux sodée, il fournit de l'isopropylbenzine.

IV

ACIDE BENZYLSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^8 = C^8H^5(C^{14}H^7)O^8$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^4 = C^6H^5.CH^2CH(CO^2H).CH^2.CO^2H$.

Baeyer et Perkin chauffent à 150 degrés une solution alcoolique d'éther acétylentétracarbonique avec de l'éthylate de sodium et du chlorure de benzyle; il y a formation d'éther benzylacétélylentétracarbonique. Par saponification avec la potasse alcoolique, cet éther donne un acide huileux, que la chaleur dédouble en acide carbonique et en acide benzylsuccinique. Ce dernier cristallise en prismes, peu solubles dans ce véhicule.

V

ACIDE PHÉNYLBUTYRO-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

Roser l'a obtenu par réduction en chauffant à 180-190 degrés, pendant quatre heures, l'acide β-benzoylpropiono-o-carbonique avec 0,5 de phosphore et 5 centimètres cubes d'acide iodhydrique fumant :

$$C^{22}H^{8}O^{8} + 4\,HI = 2\,I^{2} + C^{22}H^{12}O^{8}.$$

Il cristallise dans l'eau en petites lamelles brillantes, fusibles à 138-139 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{10}Ba^{2}O^{8}$, est très soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse donne par l'alcool un précipité cristallisable.

VI

ACIDE PHÉNYLGLUTARIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{12}O^{8} = C^{10}H^{7}(C^{12}H^{5})O^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{4} = CO^{2}H.CH^{2}.CH(C^{6}H^{5}).CH^{2}.CO^{2}H$.

Lorsqu'on dissout dans l'alcool absolu du cinnamate d'éthyle et du sodomalonate d'éthyle, on obtient, après un chauffage de six heures au bain-marie, en tubes scellés, un soluté qui abandonne à l'éther un liquide huileux, bouillant à 213-215 degrés, sous la pression de 15 millimètres, répondant à la formule $C^{36}H^{24}O^{12}$. Ce composé prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{4}H^{4}(C^{18}H^{8}O^{4}) + 2\,C^{4}H^{4}(C^{6}H^{3}NaO^{8}) = 3\,C^{4}H^{4}(C^{24}H^{11}NaO^{12}).$$

Saponifié par un excès de potasse ou de baryte, cet éther fournit un acide huileux, soluble dans l'éther, susceptible de perdre à 110 degrés une molécule d'acide carbonique :

$$C^{24}H^{12}O^{12} = C^{2}O^{4} + C^{22}H^{12}O^{8}.$$

L'acide phénylglutarique se présente sous forme de prismes insolubles dans l'eau, peu solubles dans la benzine, très solubles dans l'alcool et l'éther acétique. Il fond à 138 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{22}H^{10}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau (Michael).

VII

ACIDE D'ADOR ET MEYER.

Équiv... $C^{22}H^{12}H^{8}$.
Atom... $C^{11}H^{12}O^{4} = (CH^{3})^{3}.C^{6}H(CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu par Ador et Meyer en oxydant, par le permanganate de potassium, une solution alcaline, le durylbenzoyle.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles.

Le *sel de baryum*, $C^{22}H^{10}Ba^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, cristallise en fines aiguilles, à peine solubles dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{22}H^{12}O^{8}$.

Ador et Meyer. — Oxydation du durylbenzoyle. *Jahresb. der Chem.*, 562 (1879).
Baeyer et Perkin (W.). — Nouvelles synthèses de dérivés naphtaliques. *Soc. chim.*, XLIV, 81.
Conrad et Bischoff. — Sur l'éther malonique comme moyen de synthèse: acide benzylméthylmalonique. *Soc. chim.*, XXXV, 241.
Gabriel. — Sur l'homo-o-phtalimide. *Soc. chim.*, XXLVII, 132; XLVIII, 189.
— Acides α-méthyl et α-éthyl-homo-phtalique. *Soc. chim.*, XLIX, 368.
Michael. — Sur l'addition du sodacétate d'éthyle et du sodomalonate d'éthyle aux éthers des acides saturés : acide phénylglutarique. *Soc. chim.*, XLVIII, 520.
Roser. — Sur les dérivés du phtalyle. *Deuts. chem. Gesell.*, XVIII, 3118.

VI

ACIDES $C^{24}H^{14}O^8$.

I

ACIDE ORTHO-PHÉNYLENDIPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^8 = C^{12}H^2(C^6H^6O^4)^2$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^4 = C^6H^4(CH^2.CH^2.CO^2H)^2$.

Préparé par Perkin en faisant bouillir, pendant plusieurs heures, l'éther o-xylylendimalonique avec une solution alcoolique concentrée de potasse caustique en excès. On arrive au même résultat en hydrogénant l'acide o-phénylendiacrylique, $C^{24}H^{10}O^8$, par l'amalgame de sodium.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles microscopiques, fusibles à 160-162 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{12}Az^2O^8$, est sous forme d'un précipité floconneux.

L'*acide tétrabromo-o-phénylendipropionique*, $C^{24}H^{10}Br^4O^8$, en atomes:

$$C^{12}H^{10}Br^4O^4 = C^6H^4(CHBr.CHBr.CO^2H)^2,$$

est un produit d'addition qui se forme directement par fixation du brome sur l'acide o-phénylendiacrylique.

Poudre peu soluble dans la benzine et la ligroïne, le chloroforme et le sulfure de carbone.

II

ACIDE MÉTA-PHÉNYLENDIPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^8 = C^{14}H^2(C^6H^6O^4)^2$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^4 = C^6H^4(CH^2.CH^2.CO^2H)^2$.

Kipping l'a obtenu en soumettant à l'action de la chaleur l'acide m-xylylenmalonique:

$$C^{28}H^{14}O^{16} = 2\,C^2O^4 + C^{24}H^{14}O^8.$$

On peut chauffer rapidement à 180 degrés, dans un ballon, l'acide m-xylylendimalonique; ou encore chauffer sous pression ce même acide avec un peu d'eau, d'abord à 100-120 degrés, puis à 150 degrés et à 180 degrés, en ouvrant le tube à plusieurs reprises pour enlever l'excès de pression, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, ou en tables fusibles à 146-147 degrés; on peut le distiller sans décomposition, mais sans formation d'anhydride. Il est peu soluble dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{12}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité amorphe.

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}(C^{24}H^{14}O^{8})$, en atomes:

$$C^{14}H^{18}O^{4} = C^{12}H^{12}O^{4}(CH^{3})^{2},$$

cristallise dans l'esprit de bois dilué en lamelles fusibles à 51 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'*éther éthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{24}H^{14}O^{8})$, est une huile incolore, distillant à 247-250 degrés sans décomposition, sous une pression de 60 millimètres.

III

ACIDE PARA-PHÉNYLENDIPROPIONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{8} = C^{12}H^{2}(C^{6}H^{6}O^{4})^{2}$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^{4} = C^{6}H^{4}(CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H)^{2}$.

On chauffe à 120 degrés, puis à 180 degrés, 1 partie d'acide p-xylylendimalonique avec 3 parties d'eau.

Il cristallise dans l'alcool méthylique en houppes soyeuses, incolores, fusibles à 223-224 degrés. Il est peu soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, à peine dans l'eau froide. Il peut être distillé, mais il s'altère partiellement, sans formation d'anhydride (Kipping).

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{12}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité amorphe.

L'*éther diméthylique* se prépare au moyen du sel précédent et de l'éther méthyliodhydrique. Il cristallise dans l'esprit de bois en tablettes brillantes, fusibles à 115 degrés, peu solubles à froid dans ce véhicule.

L'*acide p-phénylendipropionique tétrabromé*, $C^{24}H^{10}Br^{4}O^{8}$, en atomes:

$$C^{12}H^{10}Br^{4}O^{8} = C^{6}H^{4}(CHBr.CHBr.CO^{2}H)^{2},$$

est un corps cristallin qu'on prépare en fixant du brome sur l'acide p-phénylendiacrylique, $C^{24}H^{10}O^{8}$ (Löw).

IV

ACIDE ÉTHYLBENZYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{8} = C^{6}H^{2}(C^{4}H^{5})C^{14}H^{7})O^{8}$.
Atom ... $C^{12}H^{14}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.C(C^{2}H^{5})(CO^{2}H)^{2}$.

Lellmann et Schleisch ont décrit des dérivés *ortho* et *para*.

1° *Ortho dérivé.*

L'*éther diéthylique nitré* se forme lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzyle o-nitré sur l'éther éthylmalonique, en présence de l'éthylate de sodium. Réduit par le zinc et l'acide acétique, on obtient un corps ayant pour formule $C^{28}H^{17}AzO^{6}$; ce composé, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 114 degrés, est probablement le *β-éthylhydrocarbostyrile β-éthylcarboxylé*.

2° *Para dérivé.*

On fait réagir le chlorure de benzyle p-nitré sur le dérivé sodique de l'éther éthylique de l'acide éthylmalonique.

L'*éther diéthylique nitré*, $2\,C^{4}H^{4}[C^{24}H^{13}(AzO^{4})O^{8}]$, en atomes :

$$C^{16}H^{21}AzO^{6} = C^{12}H^{11}AzO^{6}(C^{2}H^{5})^{2},$$

est en aiguilles fusibles à 52 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne.

Traité à l'ébullition par une lessive de potasse, il perd de l'acide carbonique et se convertit en acide *p-nitrobenzylacétique*, $C^{4}H^{2}(AzO^{3})(C^{14}H^{7})O^{4}$.

V

ACIDE DE PENFIELD.

Équiv... $C^{24}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{14}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH(CO^{2}H)CH(CH^{3}).CO^{2}H$.

Le dérivé bromé $C^{24}H^{13}BrO^{8}$ a été obtenu par Penfield en faisant réagir l'acide bromhydrique très concentré sur l'anhydride $C^{24}H^{12}O^{8}$ de l'acide phénylhomo-itamalique, $C^{24}H^{14}O^{10}$. La combinaison s'effectue à la température ordinaire. Il cristallise dans la benzine en fins cristaux qui se dissolvent très bien dans l'alcool et dans l'éther, moins facilement dans la benzine. Il fond à 149 degrés, en se décomposant. L'eau bouillante le scinde en acides carbonique, bromhydrique et $C^{22}H^{12}O^{4}$:

$$C^{24}H^{13}BrO^{8} = C^{2}O^{4} + HBr + C^{22}H^{12}O^{4}.$$

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{24}H^{14}O^{8}$.

Fittig et Penfield. — Recherches sur les acides non saturés. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXVI, 123 ; *Soc. chim.*, XL, 122.
Kipping. — Acides m- et p-phénylendipropioniques. *Soc. chim.*, XLIX, 992.
Lellmann et Schleich. — Acides éthylbenzylmaloniques nitrés. *Soc. chim.*, XLIII, 966.
Perkin. — Acide o-phénylendipropionique. *Journ. of the chem. Soc. London*, LIII, 18.
Pulvermacher. — Sur l'homo-o-phtalimide : acide diéthylhomo-o-phtalique. *Soc. chim.*, XLIX, 367.

VII

ACIDES $C^{26}H^{16}O^{8}$.

ACIDE DIÉTHYLHOMOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{26}H^{16}O^{8} = C^{18}H^{6}(C^{4}H^{5})^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{13}H^{16}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.C(C^{2}H^{5})^{2}.CO^{2}H$.

A une solution alcoolique de soude (deux molécules), on ajoute une molécule d'homophtalimide en poudre, puis de l'eau; on chauffe le mélange et on l'additionne de huit molécules environ d'iodure d'éthyle. Lorsque la réaction alcaline a disparu, on évapore l'alcool, on ajoute de l'eau : il se sépare un liquide huileux, qui ne tarde pas à cristalliser en aiguilles, fusibles à 114 degrés, le diéthylhomo-o-phtalimide, $C^{18}H^{5}(C^{4}H^{5})^{2}AzO^{4}$. Chauffé à 230 degrés, pendant quatre heures avec l'acide chlorhydrique fumant, ce composé se transforme en une masse cristalline, non azotée, fusible à 53 degrés, constituan l'*anhydride diéthylhomo-o-phtalique*, $C^{26}H^{14}O^{6}$:

$$C^{18}H^{5}(C^{4}H^{5})^{2}AzO^{4} + H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{26}H^{14}O^{6}.$$

L'acide correspondant se prépare en faisant bouillir cet anhydride avec une lessive de potasse et en précipitant le soluté par l'acide chlorhydrique.

Il se dépose dans l'alcool en petits cristaux, fusibles à 148 degrés. Chauffé avec de la chaux sodée, il se convertit, comme son anhydride, en diéthyltoluène, $C^{14}H^{6}(C^{4}H^{5})^{2}$.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{14}Ba^{2}(C^{4}H^{5})^{2}O^{8}$, se prépare en dissolvant à chaud l'anhydride dans l'eau de baryte. Il se dépose sous la cloche sulfurique en lamelles soyeuses.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{14}Ag^{2}(C^{4}H^{5})^{2}O^{8}$, est un précipité jaune, pulvérulent (Pulvermacher, *Soc. ch.*, XLIX, 367).

VIII

ACIDES $C^{44}H^{34}O^{8}$.

I

ACIDE GURGUNIQUE.

Équiv... $C^{44}H^{34}O^{8}$.
Atom... $C^{22}H^{34}O^{4}$.

Acide encore mal connu, retiré par Werner du baume de Gurjun, produit par plusieurs arbres appartenant au genre *Dipterocarpus*. Ce baume a été signalé en 1811 par Franklin, puis par Ainslie en 1813. Lorsqu'on soumet sa dissolution benzinique à l'évaporation, il reste une résine demi-fluide, transparente; distillé avec de l'eau, il fournit un carbure $C^{40}H^{32}$, et la résine reste comme résidu. En chauffant cette dernière avec de l'eau ammoniacale, on enlève une petite quantité d'un acide cristallisable, qu'on peut encore isoler en enlevant la résine par l'alcool à 85 degrés et en ajoutant au soluté de l'ammoniaque.

Cet acide fond à 220 degrés et peut rester en surfusion jusqu'à 180 degrés; il commence à bouillir vers 260 degrés, mais en se décomposant. Il paraît se rapprocher de l'acide abiétinique et semble identique avec le suivant (Werner).

II

ACIDE MÉTACOPAHIVIQUE.

Équiv... $C^{44}H^{34}O^{8}$.
Atom... $C^{22}H^{34}O^{4}$.

Il est contenu, suivant Strauss, dans le baume de copahu provenant de Maracaïbo (Colombie). On traite cette térébenthine par la soude caustique étendue, qui laisse de côté un carbure $C^{40}H^{32}$; on précipite le soluté par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi des flocons blancs, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. Ce dernier, par le refroidissement, abandonne des lamelles cristallines, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le pétrole bouillant et les alcalis. La solution ammoniacale précipite les sels de baryum, de chaux, de plomb, de cuivre et d'argent. La solution alcoolique, qui possède une réaction acide, décompose les carbonates.

L'acide métacopahivique fond à 205-206 degrés.

Le *sel sodique* est en cristaux très hygroscopiques.

Le *sel de cuivre*, $C^{44}H^{32}Cu^2O^8 + H^2O^2$, est sous forme d'une poudre bleuâtre.

Le *sel d'argent*, $C^{44}H^{32}Ag^2O^8 + H^2O^2$, est un précipité à peine soluble dans l'eau, perdant son eau de cristallisation à 150 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{44}H^{34}O^8$.

AINSLIE. — Baume de Gurjun. *Mat. med. of Indostan*, Madras., 186 (1813).
FRANKLIN. — Baume de Gurjun. *Tracts. of the dominions of Ava*, London, 26 (1811).
STRAUSS. — Principes du baume de copahu. *Soc. chim.*, XI, 502.
WERNER. — Acide gurgunique. *Jahreb. der Chem.*, 461 (1862).

IX

ACIDES $C^{48}H^{38}O^{8}$.

ACIDE QUINOVIQUE.

Équiv... $C^{48}H^{38}O^{8}$.
Atom... $C^{24}H^{38}O^{4}$.

Suivant Hlasiwetz, l'amer de quinine (quinovine α) est un glucoside qui se dédouble sous l'influence de l'acide chlorhydrique en *acide quinovique* et en *mannitane :*

$$C^{60}H^{48}O^{16} + H^{2}O^{2} = C^{48}H^{38}O^{8} + C^{12}H^{12}O^{10}.$$

Suivant Liebermann et Giesel, le glucoside des quinquinas doit être envisagé comme un éther formé par l'acide quinovique, $C^{64}H^{48}O^{14}$ ou $C^{64}H^{52}O^{12}$, et un isomère du mannide de Berthelot, la *quinovite :*

$$C^{12}H^{8}O^{6}(C^{64}H^{48}O^{12}) + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{10}O^{8} + C^{64}H^{48}O^{12}.$$

La quinovine α se prépare en faisant bouillir le quinquina pulvérisé avec un lait de chaux; on filtre, on précipite par l'acide chlorhydrique, on dissout le dépôt dans l'alcool et on précipite par l'eau. On répète ce dernier traitement, jusqu'à ce que la matière soit incolore.

Les *Remigia* contiennent un principe analogue au précédent, la *quinovine* β, dédoublable en *quinovine* et *acide quinovique*, mais fournissant une plus forte proportion de ce dernier (L. et G.).

Pour préparer l'acide quinovique, on chauffe au bain-marie une solution alcoolique de quinovine (α ou β) avec de l'acide chlorhydrique concentré en excès. Après refroidissement, on recueille un dépôt abondant qu'on lave et qu'on redissout ensuite dans l'alcool ammoniacal : on précipite à chaud le soluté par l'acide chlorhydrique.

Rembold fait bouillir la racine de tormentille (*Potentilla Tormentilla*) avec un lait de chaux, acidule la liqueur filtrée, ce qui fournit un volumineux précipité, qu'on reprend par de l'eau de baryte ; on précipite à nouveau la solution filtrée; on lave le précipité, on le reprend par l'alcool bouillant, on décolore par le noir lavé, puis on chasse en partie l'alcool : l'acide quinovique se dépose sous forme d'une poudre cristalline.

L'acide quinovique est une poudre légère, d'un blanc éclatant, formée de cristaux qui appartiennent au système du prisme rhomboïdal (Hlasiwetz). Il est insipide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, facilement dans l'ammoniaque et dans les lessives alcalines diluées. Sa solution alcoolique, faite à chaud, l'abandonne par concentration à l'état cristallin,

tandis que la solution ammoniacale, traitée par les acides, fournit un précipité gélatineux, sans doute un hydrate, plus soluble que l'acide lui-même. Il se ramollit vers 295 degrés en dégageant de l'acide carbonique (L. et G.). Les solutions alcalines dévient à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée (Oudemans). L'amalgame de sodium est sans action sur lui; il en est de même des acides chlorhydrique et iodhydrique, même à la température de 180 degrés. L'acide sulfurique concentré le dissout avec dégagement d'acide carbonique, formation d'*acide novique* et d'un corps cristallin, soluble dans l'éther, la *quinochromine* (L. et G.).

L'acide quinovique est doué d'une stabilité remarquable. C'est un acide très faible, mais qui décompose les carbonates alcalins en s'y dissolvant; la solution ammoniacale perd toute son ammoniaque à l'évaporation.

Le *sel de potassium*, $C^{48}H^{36}K^2O^8 + 3Aq$, s'obtient en ajoutant une lessive de potasse concentrée dans une solution ammoniacale de l'acide; il se précipite sous forme d'une masse gélatineuse (H.).

Les *quinovates de baryum*, *de calcium* et *de strontium* s'obtiennent sous forme de précipités gélatineux lorsqu'on additionne la solution ammoniacale des chlorures correspondants.

Le *quinovate de cuivre*, $C^{48}H^{36}Cu^2O^8 + 6\,CuOHO + 5\,H^2O^2$, est un précipité bleuâtre qu'on prépare avec la solution ammoniacale et le sulfate de cuivre.

Le *sel d'argent* est un précipité volumineux, altérable à la lumière.

L'*éther diéthylique*, auquel Liebermann attribue la formule $2\,C^4H^4(C^{64}H^{48}O^{12})$, en atomes :

$$C^{36}H^{56}O^6 = C^{32}H^{46}O^6(C^2H^5)^2,$$

se prépare au moyen du sel de potassium et de l'iodure d'éthyle; il est en cristaux fusibles à 127-130 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*acide pyroquinovique* résulte de l'acide quinovique par perte d'acide carbonique. On chauffe dans le vide jusqu'à fusion complète, on dissout le résidu dans l'éther et on ajoute de la potasse qui précipite l'acide à l'état de sel potassique, tandis que les impuretés restent dans l'éther; on additionne le sel d'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther. A l'évaporation, il se dépose de longues aiguilles, fusibles vers 216 degrés, distillables au-dessus de 360 degrés, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et les lessives alcalines. Les dissolutions alcalines, comme celles de l'acide quinovique d'ailleurs, moussent fortement par agitation. Liebermann et Giesel attribuent à l'acide pyroquinovique la formule $C^{62}H^{48}O^8$.

BIBLIOGRAPHIE

Hlasiwetz. — Sur la quinovine et l'acide quinovique. *Ann. chim. et phys.* [3], LVII, 360.
Liebermann et Giesel. — Acides quinovique et pyroquinovique. *Soc. chim.*, XLI, 87.
Oudemans. — Contribution à l'étude de l'acide quinovique, de la quinovine et de la quinovite. *Rev. des travaux chimiques des Pays-Bas*, II, 160 à 179; *Soc. chim.*, XLI, 89.
Rembold. — Principes de la tormentille. *Soc. chim.*, X, 291.
Rochedler. — Recherches sur l'acide quinovique. *Zeitschrift für Chemie*, 537 (1867).

CHAPITRE V

SIXIÈME ET SEPTIÈME FAMILLES : ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^8$ ET $C^{2n}H^{2n-14}O^8$.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^8$.

I

ACIDES $C^{18}H^6O^8$.

A cette formule répondent :

1° Un *acide phénylglyoxylformique*, en atomes :

$$C^9H^6O^4 = C^6H^5.CO.CO.CO^2H ;$$

mais c'est un acide mixte, monobasique, dont on ne connaît que le dérivé amidé, l'acide o-quinisatique, $C^{18}H^5(AzH^2)O^8$;

2° Un *acide oxycoumarilique*, acide-alcool, dont l'éther méthylique a été préparé par Beck et Will en attaquant par la potasse bouillante l'éther méthylique de la monobromo-ombelliférone;

3° L'*acide parellique*, qui accompagne parfois l'acide lécanorique contenu dans certains lichens (Schunck). Mais ce corps, dont la formule n'est pas établie avec certitude, paraît être un acide monobasique, d'après l'analyse de son sel plombique (Gerhardt). Bref, aucun acide bibasique répondant à la formule $C^{18}H^6O^8$ n'est connu avec certitude.

II

ACIDES $C^{20}H^8O^8$.

I. — Acide ortho-cinnamocarbonique.

Équiv... $C^{20}H^8O^8 = C^2O^4(C^{18}H^8O^4)$.
Atom... $C^{10}H^8O^4 = CO^2H.C^6H^4.CH : CH.CO^2H$.

Syn. — *Acide o-carbocinnamique.*

Suivant Gabriel et Michael, lorsqu'on attaque l'acide benzoylacétocarbonique par l'amalgame de sodium, il se forme de l'acide benzhydrylacéto-

carbonique, $C^{20}H^{10}O^{10}$, qui se décompose dans le vide sec ou à 100 degrés en eau et en un *acide monobasique* anhydre, ayant pour formule $C^{20}H^{8}O^{8}$:

$$C^{20}H^{10}O^{10} = H^2O^2 + C^{20}H^8O^8.$$

Dissous dans l'eau de baryte, cet anhydride engendre le sel de baryum de l'acide benzhydryl-acétocarbonique, dont un acide minéral reprécipite l'anhydride; mais, si on chauffe le sel de baryum à 200 degrés et si on précipite la solution aqueuse par un acide minéral, on obtient un corps de même composition, jouant le rôle d'un acide bibasique : c'est l'acide o-cinnamocarbonique, prenant naissance dans les conditions suivantes : le sel barytique perd d'abord une molécule d'eau, puis l'acide chlorhydrique forme du chlorure de baryum et l'acide organique est précipité :

$$C^{20}H^8Ba^2O^{10} = H^2O^2 + C^{20}H^6Ba^2O^8.$$
$$C^{20}H^6Ba^2O^8 + 2\,HCl = 2\,BaCl + C^{20}H^8O^8.$$

Le même acide a été obtenu plus simplement par Ehrlich et Benedikt en oxydant le β-naphtol par une solution alcaline de permanganate de potassium; il faut conduire lentement la réaction, éviter avec soin toute élévation de température :

$$C^{20}H^8O^2 + 3\,O^2 = C^{20}H^8O^8.$$

Si la température s'élève, il ne se forme que de l'*acide o-carboxyphénylglyoxylique :*

$$C^{20}H^8O^2 + 7\,O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{18}H^6O^{10}.$$

L'acide o-cinnamocarbonique cristallise dans l'eau en fines aiguilles, fusibles à 175 degrés (G. et M.), à 183-184 degrés (Ehrlich et Benedikt). Il est fort peu soluble dans l'eau, la benzine et le chloroforme; il se dissout bien dans l'alcool. L'anhydride acétique le transforme aisément en son isomère fusible à 150 degrés; une fois fondu, il prend un point de fusion de 150-151 degrés, en repassant à l'état d'anhydride. Il fixe directement une molécule de brome ou d'hydrogène pour engendrer un dibromure et l'acide o-hydrocinnamocarbonique, $C^{20}H^{10}O^8$.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^6Pb^2O^8$, est un précipité pulvérulent.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^6Ag^2O^8$, est sous forme d'un précipité amorphe, gélatineux.

II. — Acide para-cinnamocarbonique.

Équiv... $C^{20}H^8O^8 = C^2O^4(C^{18}H^8O^4)$.
Atom... $C^{10}H^8O^4 = CO^2H.C^6H^4.CH : CH.CO^2H$.

L'acide téréphtaldéhydique, $C^{16}H^6O^6$, résiste à l'action de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique. Il n'en est pas de même de l'éther correspondan

qui fournit à 160 degrés, avec son poids d'acétate et deux fois son poids d'anhydride, un éther acide, $C^4H^4(C^{20}H^8O^8)$, qui cristallise dans l'éther en prismes aplatis, fusibles à 220 degrés.

L'acide libre, retiré par saponification, est sous forme d'une poudre infusible, sublimable à l'état cristallin, à peu près insoluble dans tous les dissolvants usuels. Cependant il est notablement soluble dans l'acide acétique bouillant, qui l'abandonne en écailles par le refroidissement. Il fixe à chaud une molécule de brome pour engendrer un dibromure, $C^{20}H^8Br^2O^8$, insoluble dans l'éther, mais que l'alcool méthylique abandonne à l'état cristallin (Löw).

Acide m-nitrocinnamocarbonique.

Équiv... $C^{20}H^7(AzO^4)O^8$.
Atom... $C^{40}H^7(AzO^2)O^4 = CO^2H.C^6H^3(AzO^2).CH : CH.CO^2H$.

Fig. 85.

Dérivé qui prend naissance lorsqu'on fait réagir 10 parties d'acide azotique fumant et 1 partie d'acide sulfurique concentré sur 1,5 partie d'acide p-cinnamocarbonique; on précipite par l'eau le produit de la réaction.

Il cristallise dans l'eau bouillante en tables régulières, fusibles à 287 degrés; il fixe directement une molécule de brome, pour engendrer un dibromure que la soude caustique transforme en acide nitrophénylpropiolcarbonique, lequel est changé à son tour par les agents réducteurs en acide indigo-carbonique (Löw).

III. — Acide phénylfumarique.

Équiv... $C^{20}H^8O^8 = C^8H^3(C^{12}H^5)O^8$.
Atom... $C^{40}H^8O^4 = C^6H^5.C^2H(CO^2H)^2$ (β).

On chauffe en tubes scellés, vers 150 degrés, l'éther β-monobromocinnamique avec de l'alcool absolu et une quantité calculée de cyanure de potassium. Après huit minutes de chauffe, on obtient un nitrile qu'on chauffe avec de la potasse, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. On verse le tout dans l'eau, on chasse l'alcool et on ajoute de l'acide chlorhydrique, qui précipite les matières résineuses; il reste un liquide jaunâtre qu'on réduit et qu'on épuise par l'éther pour enlever d'autres impuretés. Repris par l'eau, le soluté fournit à l'évaporation de petits mamelons d'acide phénylfumarique, puis des gouttes huileuses d'un acide incristallisable, très soluble dans l'eau (Barisch).

L'acide phénylfumarique, ainsi préparé, est en mamelons pulvérulents, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther ; il fond à 161 degrés.

Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{6}Ba^{2}O^{8}$, est en lamelles anhydres, écailleuses, très solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{6}Ag^{2}O^{8}$, est sous forme d'une poudre blanche, amorphe.

IV. — Acide benzalmalonique.

Équiv... $C^{20}H^{8}O^{8} = C^{6}H^{2}(C^{14}H^{6})O^{8} = C^{14}H^{4}(C^{6}H^{4}O^{8})$.
Atom... $C^{10}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH : C(CO^{2}H)^{2}$.

On chauffe au bain-marie, pendant huit à dix heures, un mélange à parties égales d'aldéhyde benzoïque, d'acide malonique et d'acide acétique :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{4}O^{8} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{8}O^{8}.$$

On lave au chloroforme le produit de la réaction et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante. Par le refroidissement il se dépose en prismes courts, brillants, incolores, peu solubles dans l'eau froide ; il se dissout bien dans l'alcool et l'acétone, moins facilement dans l'éther et l'acide acétique ; il est insoluble dans la benzine, la ligroïne et le chloroforme. Bouilli pendant longtemps avec de l'eau, il se transforme presque complètement (96 pour 100) en ses deux générateurs, une petite quantité se dédoublant, d'après Stuart, en acide carbonique et en acide cinnamique :

$$C^{20}H^{8}O^{8} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{4}O^{8}.$$
$$C^{20}H^{8}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{8}O^{4}.$$

Il fond à 195-196 degrés, mais en se décomposant en acides carbonique et cinnamique ; cette décomposition est rapide au-dessus de 200 degrés. Le brome ne l'attaque pas, même en solution sulfocarbonique ou chloroformique ; en faisant réagir le réactif sur une solution aqueuse du sel sodique, il y a formation d'acide α-bromocinnamique, fusible à 132 degrés. Par contre, l'amalgame de sodium le réduit et le transforme en acide benzylmalonique $C^{20}H^{10}O^{8}$.

Les sels, qui sont plus stables que l'acide libre, sont généralement cristallisables.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{6}Ca^{2}O^{8}$, cristallise en petites tables hexagonales. Il est peu soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* est beaucoup plus soluble.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{6}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, à peine soluble.

Une solution étendue du sel sodique ne précipite pas les sels ferreux et mercurique, ni ceux d'alumine et de cobalt. Elle donne avec le chlorure ferrique

un précipité orangé, insoluble dans l'eau bouillante ; avec l'acétate de plomb, un précipité blanc, amorphe, devenant peu à peu grenu et cristallin.

Le sel ammoniacal n'est pas précipité à froid par le chlorure de baryum, mais le soluté laisse déposer à chaud de petites aiguilles caractéristiques (Stuart).

L'éther benzalmalonique, $2\,C^4H^4(C^{20}H^8O^8)$, en atomes :

$$C^{14}H^{16}O^4 = C^{10}H^6O^4(C^2H^5)^2,$$

a été préparé par Claisen et Crismer en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange refroidi à zéro d'aldéhyde benzoïque et d'éther malonique. Il passe de 308 à 312 degrés. Saponifié par la potasse alcoolique, il ne fournit pas l'acide benzalmalonique, mais l'*acide éthoxybenzylmalonique*, $C^{24}H^{14}O^{10}$, corps peu stable, qui se convertit en acide benzalmalonique, à 110-120 degrés, ou par l'action de l'eau bouillante :

$$C^{24}H^{14}O^{10} = C^4H^6O^2 + C^{20}H^8O^8.$$

ACIDE O-CHLOROBENZALMALONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^7ClO^8$.
Atom... $C^{10}H^7ClO^4 = C^6H^4Cl.CH : C(CO^2H)^2$.

Obtenu par Stuart en chauffant à 100 degrés, pendant plusieurs heures, parties égales d'o-chlorobenzaldéhyde, d'acide malonique et d'acide acétique.

Chauffé graduellement, il fond vers 192 degrés, et se dédouble en acides carbonique et o-chlorocinnamique ; bouilli pendant une heure avec de l'eau, il reproduit en grande partie ses générateurs, plus une certaine quantité d'acides carbonique et a-chlorocinnamique.

ACIDE O-BROMOBENZALMALONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^7BrO^8$.
Atom... $C^{14}H^7BrO^4 = C^6H^4I.CH : C(CO^2H)^2$.

Se prépare avec l'o-bromobenzaldéhyde, les acides malonique et acétique.

Il fond à 198 degrés, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide o-bromocinnamique. Il se comporte avec l'eau comme le dérivé chloré (Stuart).

ACIDE O-IODOBENZALMALONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^7IO^8$.
Atom... $C^{10}H^7IO^4 = C^6H^4I.CH : C(CO^2H)^2$.

Se prépare comme les précédents au moyen de l'o-iodobenzaldéhyde. Il fond à 204 degrés, en se dédoublant en acides carbonique et o-iodocinnamique. L'eau bouillante le décompose comme ci-dessus.

ACIDES NITROBENZALMALONIQUES.

Équiv... $C^{20}H^{7}(AzO^{4})O^{8}$.
Atom... $C^{40}H^{7}(AzO^{2})O^{4} = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CH : C(CO^{2}H)^{2}$.

1° *Acide orthonitré.*

Lorsqu'on chauffe à 60 degrés, pendant huit heures, un mélange d'acide acétique glacial, d'aldéhyde o-nitrobenzoïque et d'acide malonique, il se forme un produit de condensation qu'on isole par une affusion d'eau ; on filtre, on épuise par l'éther la liqueur aqueuse ; on évapore à siccité pour chasser l'acide acétique et on reprend par l'éther ; celui-ci, additionné peu à peu de sulfure de carbone, abandonne d'abord une matière colorée, puis l'acide nitré, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Il cristallise en aiguilles qui fondent à 161 degrés, mais en dégageant de l'acide carbonique. Il est soluble dans l'eau et dans l'éther, beaucoup moins dans le chloroforme, insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone. Il se distingue de ses isomères par sa stabilité dans l'eau bouillante ; il s'unit au brome et à l'acide bromhydrique pour engendrer des produits d'addition, qui ne sont décomposés ni par l'eau, ni par l'alcool, tandis que les dérivés correspondants *m.* et *para* sont peu stables. Toutefois, par une ébullition prolongée dans l'eau, il reproduit lentement ses générateurs, avec un peu d'acide o-nitrocinnamique (Stuart).

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{5}Ba^{2}(AzO^{4})O^{8} + 5Aq$, se dépose en faisceaux incolores lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum au sel ammoniacal. Lorsqu'on veut le faire recristalliser dans l'eau, il ne donne plus que des cristaux durs, aiguillés, ne retenant qu'une molécule d'eau, qui ne se dégage pas encore à 160 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{5}Ag^{2}(AzO^{4})O^{8}$, est insoluble dans l'eau (S.).

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}[C^{20}H^{7}(AzO^{4})O^{8}]$, en atomes :

$$C^{14}H^{15}AzO^{6} = C^{10}H^{5}AzO^{6}(C^{2}H^{5})^{2},$$

est en cristaux rhombiques, fusibles à 53 degrés (S.).

2° *Acide métanitré.*

On le prépare comme le précédent, au moyen de l'aldéhyde m-nitrobenzoïque.

Il fond, après cristallisation dans l'eau, vers 205 degrés, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide méta-nitrocinnamique. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther ; il se dissout facilement dans l'eau bouillante,

mais avec décomposition partielle en aldéhyde m-nitré et acide malonique ; par une ébullition soutenue, on obtient un peu d'acide m-nitrocinnamique (Stuart).

L'*éther diéthylique* fond à 73 degrés.

3° *Acide paranitré.*

Lorsqu'on attaque à froid l'acide benzalmalonique par l'acide nitrique fumant, il se fait de l'aldéhyde et de l'acide p-nitrobenzoïque, tandis que l'éther benzalmalonique peut être nitré directement dans un mélange réfrigérant. Il se forme ainsi 48 pour 100 d'éther paranitré et 21 pour 100 d'éther orthonitré ; par des cristallisations dans l'alcool bouillant, le premier se dépose en prismes déliés, fusibles à 94 degrés ; puis les eaux mères abandonnent le second en cristaux rhombiques, qui fondent à 53 degrés. Ces éthers sont saponifiés par un mélange bouillant d'acide acétique et sulfurique.

L'acide paranitrobenzalmalonique, qu'on prépare d'ailleurs directement avec le p-nitrobenzaldéhyde, l'acide malonique et l'acide acétique, est en cristaux qui fondent à 227 degrés, avec formation d'acides carbonique et p-nitrocinnamique. L'eau bouillante, après une heure d'action, le dédouble presque complètement (95 pour 100) en ses générateurs, avec production d'un peu d'acide p-nitrocinnamique (Stuart).

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4[C^{20}H^7(AzO^4)O^8]$, en atomes :

$$C^{10}H^5AzO^6(C^2H^5)^2,$$

cristallise en longs prismes déliés, fusibles à 93 degrés (S.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{20}H^8O^8$,

Barisch. — Acides monobrocinnamique et phénylfumarique. *Soc. chim.*, XXXV, 116.

Benedikt et Ehrlich. — Oxydation du β-naphtol : acide o-carbocinnamique. *Soc. chim.*, 1, 264 (1889).

Claisen et Crismer. — Action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide et l'éther maloniques. *Soc. chim.*, XL, 483.

Gabriel et Michael. — Action des agents déshydratants sur les anhydrides : acide o-cinnamocarbonique. *Soc. chim.*, XXXI, 318.

Löw. — Recherches sur l'aldéhyde téréphtalique : acide p-cinnamocarbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 847.

Schunck. — Acide parellique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LIV, 274; *Traité de chimie de Gerhardt*, III, 803.

Stuart. — Acide benzalmalonique. *Journ. of the chem. Soc. London*, XLIII, 405.

— Acides nitrobenzalmaloniques. *Journ. of the chem. Soc. London*, XLVII, 155 ; *Soc. chim.*, XLV, 454.

— Acide chlorobenzalmalonique. *Journ. of the chem. Soc. London*, LIII, 141.

III

ACIDES $C^{22}H^{10}O^8$.

L'acide benzoylacétacétique, qui répond à cette formule, est un acide à fonction mixte.

On ne connaît avec certitude qu'un seul acide bibasique, l'acide hydrindonaphtène-dicarbonique, qui est l'acide dicarboné du carbure $C^{18}H^{10}$, l'hydrindonaphtène de Baeyer et Perkin.

ACIDE HYDRINDONAPHTÈNE-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^8$.

Atom... $C^{11}H^{10}O^4 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C(CO^2H)^2$.

On dissout une molécule de sodium dans 8 parties d'alcool absolu ; on ajoute 3 parties d'éther, puis une molécule de bromure d'o-xylylène et une molécule de malonate d'éthyle, dissous chacun dans 5 parties d'éther. Après trois heures de contact, on décante la solution éthérée, on évapore, on traite le résidu, aussi bien que le précipité, par la potasse alcoolique bouillante ; on distille l'alcool et on reprend le résidu par l'eau. Pour mettre l'acide en liberté, il ne reste plus qu'à rendre la solution acide, avant de l'épuiser par l'éther. Enfin, on fait cristalliser dans l'eau bouillante le résidu et la solution éthérée.

L'acide dicarbonique cristallise dans l'eau en lamelles rhombiques, fusibles à 199 degrés ; un peu au-dessus de cette température, il se dédouble en gaz carbonique et *acide hydrindonaphtène-monocarbonique :*

$$C^{22}H^{10}O^8 = C^2O^4 + C^{20}H^{10}O^4.$$

Une solution chaude du sel ammoniacal donne avec le nitrate d'argent un précipité amorphe, $C^{22}H^8Ag^2O^8$, qui devient peu à peu cristallin pendant le refroidissement (Baeyer et Perkin, *Dérivés de l'hydrindonaphtène, Soc. ch.*, XLII, 518).

IV

ACIDES $C^{24}H^{12}O^8$.

1° ACIDE TÉTRAHYDRONAPHTALINDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^8$.

Atom... $C^{12}H^{12}O^4 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2.CH.CO^2H \\ CH^2.CH.CO^2H. \end{matrix} \right.$

On obtient l'anhydride correspondant lorsqu'on chauffe vers 180-185 degrés l'acide tétrahydronaphtalintétracarbonique :

$$C^{28}H^{12}O^{16} = 2C^2O^4 + H^2O^2 + C^{24}H^{10}O^6.$$

Chauffé avec une lessive alcaline, ou simplement avec de l'eau, cet anhydride donne l'acide libre.

L'acide tétrahydronaphtalindicarbonique se présente sous forme de tablettes rhombiques, microscopiques. Il fond à 199 degrés pour reproduire son générateur. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme (Baeyer et Perkin).

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{10}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité cristallin, que la chaleur décompose pour fournir un mélange d'anhydride et de naphtaline.

L'*anhydride*, $C^{24}H^{10}O^{6}$, en atomes :

$$C^{12}H^{10}O^{3} = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} CH^{2}.CH.CO \\ | \\ CH^{2}.CH.CO \end{matrix} \right\rangle O,$$

cristallise dans l'éther en grands prismes à quatre pans, sublimables en aiguilles, fusibles à 184 degrés. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'éther, davantage dans l'alcool et le chloroforme. Chauffé au rouge, il engendre de la naphtaline.

2° ACIDE BENZYLGLUTACONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{8} = C^{10}H^{5}(C^{14}H^{7})O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{2}O^{4} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH(CO^{2}H).CH : CH : CO^{2}H$.

Obtenu par Conrad et Guthzeit en saponifiant par une lessive concentrée de soude l'éther éthylique de l'acide benzyldicarboxylglutaconique.

Il est en cristaux fusibles à 145 degrés, peu solubles dans l'eau, facilement dans l'éther.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{10}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité soluble dans l'eau chaude (Conrad et Guthzeit, *Ann. der Chim. und Pharm.*, CCXXII, 261).

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{8}$.

I

Les *acides phtalylacétiques*, $C^{20}H^{6}O^{8}$, et *phtalylpropionique*, $C^{22}H^{8}O^{8}$, de Gabriel et Michael, sont des acides monobasiques, à fonction mixte. Aucun acide bibasique répondant à ces formules n'est connu avec certitude.

II

ACIDES $C^{24}H^{10}O^{8}$.

1° ACIDE ORTHO-PHÉNYLENDIACRYLIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{2}(C^{6}H^{4}O^{4})^{2}$.
Atom. .. $C^{12}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}(CH:CH.CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu par Perkin en chauffant pendant quatre heures, avec dix molécules de potasse alcoolique, l'éther o-xylylendichlorodimalonique ; on évapore l'alcool et on traite le résidu par l'acide sulfurique dilué.

Il est en flocons fusibles au-dessus de 300 degrés, fort peu solubles dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, un peu plus dans l'alcool et l'acétone. Il absorbe directement deux molécules de brome. L'amalgame de sodium le transforme en acide o-phénylendipropionique, $C^{24}H^{14}O^{8}$.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{8}Ag^{2}O^{8}$, est une poudre amorphe (Perkin).

2° ACIDE PARA-PHÉNYLENDIACRYLIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{2}(C^{6}H^{4}O^{4})^{2}$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}(CH:CH.CO^{2}H)^{2}$.

L'éther monoéthylique prend naissance lorsqu'on chauffe à 160 degrés, pendant plusieurs heures, 1 partie d'éther p-aldéhydo-cinnamique avec 1 partie d'acétate de sodium et 2 parties d'anhydride acétique. On reprend le produit de la réaction par la soude chaude, on précipite par l'acide sulfurique et on fait bouillir le précipité avec une lessive de soude ; on précipite l'acide par l'acide sulfurique et on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique (Löw).

Kipping arrive au même résultat en faisant bouillir avec la potasse alcoolique l'éther p-xylylendibromomalonique.

Cet acide, à peu près insoluble dans les dissolvants usuels, ne fond qu'à 310 degrés. Il ne fixe que difficilement le brome pour engendrer un tétrabromure, cristallisable dans l'esprit de bois.

L'*éther monoéthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{24}H^{10}O^{8})$, en atomes :

$$C^{14}H^{14}O^{4} = C^{12}H^{9}O^{4}(C^{2}H^{5}),$$

est en cristaux fusibles à 200 degrés (Löw).

3° ACIDE PHÉNYLBUTINDICARBOXYLIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^8$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^4 = C^6H^5.CH : CH.CH : C(CO^2H)^2$.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant six heures, parties égales d'aldéhyde cinnamique et d'acide malonique avec moitié de son poids d'acide acétique glacial, on obtient un produit cristallin, qui, lavé successivement à l'acide acétique, à l'eau et au chloroforme, se présente sous l'apparence d'aiguilles jaunes; c'est le produit cherché.

Il fond à 208 degrés, en dégageant de l'acide carbonique. En élevant la température jusqu'à 210 degrés, tant que le dégagement gazeux se produit, et en faisant cristalliser le résidu dans la benzine, on obtient l'acide cinnaménylacrylique, fusible à 165 degrés :

$$C^{24}H^{10}O^8 = C^2O^4 + C^{22}H^{10}O^4.$$

4° ACIDE BENZOFURILIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{10}O^8$.
Atom... $C^{12}H^{10}O^4$.

Cet acide, encore mal connu, a été préparé par E. Fischer en prenant pour point de départ le *benzofurile*, $C^{24}H^8O^6$. On ajoute peu à peu 2 parties de ce corps dans un soluté formé de 5 parties de potasse caustique dissoute dans 40 parties d'eau, chauffée à 60 degrés. On neutralise la solution refroidie avec de l'acide sulfurique étendu, on filtre pour séparer une matière résineuse et on agite avec de l'éther. On évapore et on reprend par la ligroïne, qui laisse de côté les impuretés et qui abandonne l'acide par concentration.

L'acide benzofurilique cristallise en prismes courts, incolores, fusibles à 108 degrés; au-dessus de cette température, il se décompose. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge de sang, qui passe bientôt au brun. A l'état sirupeux, tel que l'éther l'abandonne, il se dissout dans ce réactif avec une couleur rouge violet, et l'eau précipite une matière colorante d'un bleu noir, qui se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur bleue, et dans les alcalis avec une couleur brune.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{24}H^{10}O^8$.

Fischer (E.). — Acide benzofurfurilique. *Soc. chim.*, XXXVIII, 302.
Kipping. — Acide p-phénylendiacrylique. *Journ. of the chem. Soc. London*, LIII, 41.
Löw. — Acide p-phénylendiacrylique. *Soc. chim.*, XLVI, 848.
Perkin. — Acide o-phénylendiacrylique. *Journ. of the chem. Soc. London*, LIII, 15.
Stuart. — Action des aldéhydes cinnamique et salicylique sur l'acide malonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 177.

III

ACIDES $C^{26}H^{12}O^{8}$.

. . . .

IV

ACIDE GAIARÉTIQUE.

Équiv... $C^{40}H^{26}O^{8}$.
Atom... $C^{20}H^{26}O^{4}$.

Syn. — *Acide résino-gaiacique.*

Il a été rencontré dans la résine de gaïac par Hlasiwetz, à côté des acides gaïacique et gaïaconique.

On dissout 2 parties de résine de gaïac dans de l'alcool, manière à obtenir un liquide sirupeux; on passe à l'étamine et on ajoute 1 partie de potasse alcoolique. Après vingt-quatre heures, on passe de nouveau, on exprime le résidu, on le lave à l'alcool et on exprime. Le résidu, chauffé avec très peu d'eau, est lavé à l'eau, jusqu'à ce qu'il soit parfaitement blanc. Le sel potassique, ainsi obtenu, est dissous à chaud dans une solution faible de potasse, puis précipité par l'acide chlorhydrique; on reprend ce précipité par l'alcool, qui l'abandonne en écailles nacrées.

On peut aussi faire bouillir la résine de gaïac avec un lait de chaux, sécher le résidu et l'épuiser par l'alcool; on évapore à siccité et on reprend par une lessive de soude d'une densité de 1,3. Le sel sodique est purifié par cristallisation et décomposé par l'acide chlorhydrique. On fait cristalliser l'acide dans l'acide acétique concentré, on le lave ensuite avec de l'acide acétique étendu, puis avec de l'eau (Hlasiwetz et Gilm).

PROPRIÉTÉS.

L'acide gaïarétique est en cristaux incolores, inodores, inaltérables à l'air, paraissant appartenir au type orthorhombique. Il fond à 75-80 degrés, en perdant une molécule d'eau. Il est soluble dans moins de 2 parties d'alcool ou d'éther, ainsi que dans les alcalis dilués, sauf l'ammoniaque; ses solutions dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée. L'acide sulfurique le dissout avec une belle couleur rouge, et l'eau précipite de la solution un produit blanc. Il est coloré en vert d'herbe par le perchlorure de fer; mais il ne bleuit ni par l'eau de chlore, ni par l'acide azotique. Soumis à la distillation sèche, il donne du gaïacol et de la pyrogaïacine.

SELS.

C'est un acide bibasique, susceptible de fournir des sels acides et des sels neutres, cristallisables ; ces derniers, qui ne sont stables qu'en présence des alcalis, donnent avec l'eau des solutés qui fournissent des sels acides à l'ébullition.

Le *sel neutre de potassium* renferme à 100 degrés :

$$C^{40}H^{24}K^2O^8 + 2\,H^2O^2,$$

ou

$$C^{40}H^{24}K^2O^8 + 3\,H^2O^2,$$

suivant son mode de préparation. Il perd son eau de cristallisation à 140 degrés. Bouilli avec de l'alcool dilué, il se transforme en sel acide.

Le *sel acide*, $C^{40}H^{25}KO^8 + H^2O^2$ (à 100 degrés), perd son eau de cristallisation à 120 degrés.

Le *sel neutre de sodium*, $C^{40}H^{24}Na^2O^8 + 2\,H^2O^2$ (à 100 degrés), perd son eau de cristallisation à 120 degrés. Lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool étendu, un petit excès de soude est nécessaire pour empêcher sa décomposition.

Le *sel acide*, $C^{40}H^{25}NaO^8 + H^2O^2$ (à 100 degrés), est cristallin, perd son eau à 120 degrés et se prépare comme le sel correspondant de potassium.

Le *sel de baryum*, $C^{40}H^{24}Ba^2O^8$ (à 160 degrés), est une poudre amorphe, pulvérulente.

Le *sel de plomb* est également amorphe.

Le *sel d'argent* se réduit à chaud et devient gris à la lumière.

L'*acide tétrabromogaïarétique*, $C^{40}H^{22}Br^4O^8$, s'obtient au moyen du brome et d'une solution sulfocarbonique de l'acide libre ; à l'évaporation, il reste un résidu cristallin, qu'on lave à l'alcool froid et qu'on reprend par l'alcool bouillant. Il est en petites aiguilles incolores et brillantes.

Le chlore agit d'une manière analogue, mais il est difficile d'avoir un produit pur.

BIBLIOGRAPHIE

Hadelich. — Sur la résine de gaïac. *Jahresb. der Chem.*, 466 (1862).
Hlasiwetz. — Acide résino-gaïacique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXII, 182; *Rép. de chim. pure*, 74 (1860).
Hlasiwetz et Gilm. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXIX, 266; *Rép. de chim. pure*, 18 (1862).

CHAPITRE VI

HUITIÈME ET NEUVIÈME FAMILLES. — ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^8$ ET $C^{2n}H^{2n-18}O^8$.

I

ACIDES $C^{24}H^{24-16}O^8$.

ACIDES $C^{24}H^{8}O^8$.

1° ACIDE α-NAPHTALINDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^8O^8$.
Atom... $C^{12}H^8O^4 = C^{10}H^6(CO^2H)^2$.

Le nitrile correspondant, $C^{20}H^{16}(C^2Az)^2$, a été préparé par Ebert et Merz en soumettant à la distillation un mélange formé de 2 parties d'α-naphtalindisulfonate alcalin et de 3 parties de cyanure de potassium. La saponification se fait avec la potasse, en solution amylique :

$$C^{20}H^6(C^2Az)^2 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{24}H^8O^8.$$

Traitée par un acide, la solution alcaline donne un précipité amorphe, qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles au-dessus de 300 degrés, mais en se décomposant.

L'acide α est peu soluble dans la benzine, l'acide acétique et l'alcool, même à chaud; il en est de même de la plupart de ses sels, qui sont peu solubles dans les dissolvants usuels.

Le *sel de potassium* est incristallisable; l'alcool donne dans sa solution aqueuse un précipité gélatineux.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^6Ca^2O^8 + 2H^2O^2$, est formé d'aiguilles microscopiques, fort peu solubles dans l'eau. Il se dédouble au rouge, avec la chaux en excès, en acide carbonique et en naphtaline.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^6Ag^2O^8$, est un précipité amorphe, insoluble.

Le *nitrile*, $C^{22}H^6Az^2$, cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles fusibles à 267-268 degrés, sublimables. Il est assez soluble dans l'alcool bouillant (E. et M.).

2° ACIDE β-NAPHTALINDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^8O^8$.
Atom... $C^{12}H^8O^4 = C^{10}H^6(CO^2H)^2$.

On le prépare comme le précédent, au moyen des β-naphtalindisulfonates de potassium. Comme l'acide α, auquel il ressemble beaucoup, il ne fond qu'au-dessus de 300 degrés. Il est à peine soluble dans la benzine bouillante et dans l'acide acétique.

Ses sels, qui sont encore moins solubles que les précédents, cristallisent plus facilement.

Le *sel de potassium*, $C^{24}H^6K^2O^8 + Aq$, qui est très soluble dans l'eau, se dépose sous forme de grosses aiguilles, groupées en faisceaux.

Le *sel de calcium*, $C^{24}H^6Ca^2O^8 + 7\,Aq$, est en aiguilles microscopiques, à peine solubles, ne perdant leur eau de cristallisation qu'au voisinage de 300 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^6Ag^2O^8$, est une poudre amorphe, insoluble (E. et M.).

Le *nitrile*, $C^{24}H^6Az^2$, cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles, fusibles à 296-297 degrés, à peine solubles dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine.

3° ACIDE γ-NAPHTALINDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^8O^8$.
Atom... $C^{12}H^8O^4 = C^{10}H^6(CO^2H)^2$.

Le nitrile correspondant à la dicyanaphtaline, $C^{20}H^6(C^2Az)^2$, prend naissance lorsqu'on distille avec du cyanure de potassium un bromonaphtalinsulfonate alcalin obtenu en dissolvant l'α-bromonaphtaline dans l'acide sulfurique :

$$C^{20}H^7Br + S^2H^2O^8 = H^2O^2 + C^{20}H^7BrS^2O^6.$$
$$C^{20}H^6KBrS^4O^6 + 2\,C^2AzK = KBr + S^2K^2O^6 + C^{20}H^6(C^2Az)^2.$$

On fait bouillir le nitrile avec de la potasse concentrée et on précipite par l'acide chlorhydrique (Darmstädter et Wichelhaus).

L'acide γ cristallise en aiguilles microscopiques, qui ne fondent pas encore à 240 degrés. Il est très peu soluble, même à chaud, dans l'eau qui le précipite de sa solution alcoolique.

Le *sel de baryum*, $C^{24}H^6Ba^2O^8 + 2\,H^2O^2$, est en petits granules cristallins, peu solubles dans l'eau. La solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique un sel fort peu soluble; avec les sels de cuivre, des aiguilles vertes; avec ceux de plomb et d'argent, des précipités à peine solubles.

La fluorescence de l'acide γ, qui rappelle celle des solutions de quinine, se manifeste surtout en présence de l'eau. Il fournit, sous l'influence de la chaleur, un sublimé cristallin, sans doute par perte d'acide carbonique.

4° ACIDE δ-NAPHTALINDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^8O^8$.
Atom... $C^{12}H^8O^4 = C^{10}H^6(CO^2H)^2$.

Le nitrile se forme dans la distillation d'un mélange de cyanure de potassium et du dérivé monobromé de l'acide α-naphtalinsulfoné. Il est sous forme de petites aiguilles fusibles à 236 degrés, solubles dans l'alcool (D. et W.).

5° ACIDE ε-NAPHTALINDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{24}H^8O^8$.
Atom... $C^{12}H^8O^4 = C^{10}H^6(CO^2H)^2$.

Le nitrile se prépare, comme les précédents, au moyen d'un bromo-β-naphtalinsulfonate alcalin, préparé avec le brome et l'acide β-naphtalinsulfoné, $C^{20}H^8S^2O^6$.

Ce nitrile est sous forme de petites aiguilles, fusibles à 170 degrés, très solubles dans l'alcool (D. et W.).

6° ACIDE (PÉRI-) 1.1[1]-NAPHTALIQUE.

Équiv... $C^{24}H^8O^8$.
Atom... $C^{12}H^8O^4 = C^{10}H^6(CO^2)H)^2$.

FIG. 86.

Il se forme :

1° Lorsqu'on oxyde l'acénaphtène, $C^{24}H^{10}$, par le mélange chromique (Behr et Dorp) :

$$C^{24}H^{10} + 6O^2 = 2H^2O^2 + C^{24}H^8O^8;$$

2° Dans l'oxydation par le permanganate de l'acétone pyrénique, $C^{26}H^8O^2$, par perte d'acide carbonique :

$$C^{26}H^8O^2 + 5O^2 = C^2O^4 + C^{24}H^8O^8.$$

Cette réaction est très nette, car elle donne un rendement théorique;

3° Lorsqu'on transforme par réduction l'acide nitronaphtoïque (α_1-α_1) d'Ekstrand en acide amidé et celui-ci en acide cyanonaphtoïque, par la réaction de Sandmeyer : la saponification de ce dérivé donne un acide dicarboné, identique à celui qui dérive de l'acénaphtène (Bamberger et Philip).

Pour préparer l'acide péri-naphtalique, on attaque 5 parties d'acénaphtène par un mélange formé de 30 parties de dichromate de potassium, 45 parties d'acide sulfurique et 150 parties d'eau. Après une ébullition de trois heures, on recueille une poudre rougeâtre, qu'on épuise par l'alcool bouillant et qu'on soumet à la sublimation. On obtient ainsi des lamelles rougeâtres, fusibles à 266 degrés, qu'on purifie par dissolution dans une lessive alcaline et précipitation par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles capillaires, à peine solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, davantage dans l'alcool bouillant.

Il se comporte comme un acide *ortho;* car, lorsqu'on le chauffe vers 140-150 degrés, il ne fond pas, mais perd une molécule d'eau pour former un anhydride, $C^{24}H^6O^6$, transformation qui s'effectue à l'ébullition en présence de l'alcool. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en naphtaline et en acide carbonique.

Le *naphtalate d'ammonium*, $C^{24}H^6(AzH^4)^2O^8 + C^4H^6O^2$, se précipite lorsqu'on verse une solution alcoolique de l'acide dans de l'ammoniaque alcoolique. Bouilli avec de l'eau, ce sel donne de l'anhydride naphtalique, un corps azoté, fusible à 245 degrés, et finalement du naphtalimide.

Le *sel sodique*, $C^{24}H^6Na^2O^8$, desséché dans le vide, est pulvérulent.

Le *sel de potassium*, $C^{24}H^6K^2O^8 + 5Aq$, donne par l'alcool, en solution concentrée, des lamelles nacrées ayant pour formule :

$$C^{24}H^6K^2O^8 + C^4H^6O^2.$$

Les *sels de calcium* et *de baryum*, $C^{24}H^6K^2O^8 + H^2O^2$, $C^{24}H^6Ba^2O^8 + H^2O^2$, se préparent par double décomposition. Ils perdent leur eau de cristallisation au-dessus de 150 degrés.

Le *sel d'aluminium* est un précipité floconneux qui devient cristallin à chaud.

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{24}H^8O^8)$, en atomes :

$$C^{14}H^{12}O^4 = C^{12}H^6O^4(CH^3)^2,$$

se prépare au moyen du sel d'argent et de l'éther méthyliodhydrique. Il cristallise en prismes fusibles à 102-103 degrés (B. et D.).

L'*anhydride*, $C^{24}H^6O^6$,

$$C^{10}H^6 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle O,$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 266 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool et la benzine. C'est un corps très stable, qui n'éprouve aucun changement sous l'influence du brome et de l'acide nitrique fumant, même à chaud. Les alcalis le transforment aisément en acide naphtalique.

Acide bromonaphtalique.

Équiv... $C^{24}H^{7}BrO^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{7}BrO^{4} = C^{10}H^{5}Br(CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu par Blumenthal en oxydant par le mélange chromique l'acénaphtène monobromé.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles qui fondent à 210 degrés; l'ammoniaque bouillante le transforme en imide :

$$C^{24}H^{6}BrAzO^{4},$$

corps susceptible de se sublimer en prismes jaunes.

7° ACIDE NAPHTALIQUE DE CLAUS ET MEIXNER.

Équiv... $C^{24}H^{8}O^{8}$.
Atom... $C^{12}H^{8}O^{4} = C^{10}H^{8}(CO^{2})^{2}$.

Chauffé à 190-200 degrés, l'acide narcéique, $C^{30}H^{15}AzO^{16}$, perd de l'acide carbonique et de la diméthylamine, pour se convertir en acide dioxynaphtalindicarbonique, $C^{24}H^{8}O^{12}$.

Chauffé à son tour, pendant six à sept jours avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore rouge, cet acide se transforme par réduction en acide naphtalique, qui est peut-être identique avec l'acide γ de Darmstädter et Wichelhaus. On le purifie en passant par le sel potassique et en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Il fond à 250-253 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther, soluble dans l'alcool. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en naphtaline.

Le *sel de plomb*, $C^{24}H^{6}Pb^{2}O^{8}$, est un précipité grisâtre, insoluble dans l'eau (Claus et Meixner).

Les homologues supérieurs des acides naphtaliques : acides dioxyphénylbenzoïque, $C^{26}H^{10}O^{8}$, diphénolpropionionique, $C^{30}H^{14}O^{8}$, etc., sont des acides monobasiques à fonction mixte.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES NAPHTALIQUES.

Balser et Merz. — Action du cyanure de potassium sur le naphtyldisulfonate de potassium. *Soc. chim.*, XIII, 363.
Bamberger et Philip. — Pyrène et acide naphtalique. *Soc. chim.*, XLIII, 348, 795.
Behr et Dorp. — Acénaphtène et acide naphtalique. *Soc. chim.*, XIX, 44.
Blumenthal. — Recherches sur l'acénaphtène. *Soc. chim.*, XXXIII, 327.
Claus et Meixner. — Recherches sur la narcéine. *Soc. chim.*, XLIX, 831.
Darmstädter et Wichelhaus. — Dérivés de la naphtaline. *Soc. chim.*, X‹I 479.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^8$.

I

ACIDE TÉTRACÉTYLENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{20}H^2O^8$.
Atom... $C^{10}H^2O^4 = CO^2H.C^8.CO^2H$.

Baeyer chauffe au bain-marie le diacétylendicarbonate acide de sodium, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique; on ajoute une solution de soude, de l'hydrate cuivreux fraîchement précipité, une solution de ferricyanure, et, finalement, de l'acide sulfurique étendu : la liqueur filtrée contient un corps qui se décompose avec explosion et qui paraît être l'acide tétracétylendicarbonique (*Deuts. chem. Gesell.*, XVIII, 2271).

II

ACIDES $C^{28}H^{10}O^8$.

1° ACIDE DIPHÉNYLDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^8$.
Atom... $C^{14}H^{10}O^4 = C^{12}H^8(CO^2H)^2$.

Il a été découvert en 1874 par Döbner en attaquant le dicyanodiphényle par la potasse alcoolique :

$$C^{24}H^8(C^2Az)^2 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{24}H^{10}O^8.$$

Comme l'attaque n'a lieu que très lentement, et qu'elle est incomplète, même après une ébullition de plusieurs jours, il est préférable de décomposer le nitrile à 180 degrés par l'acide chlorhydrique concentré; on passe par le se potassique, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique sous forme de flocons blancs, volumineux.

Le même corps a été préparé par Döbner en oxydant par l'acide chromique le ditolyle cristallisé, dissous dans l'acide acétique. Dans le cas où l'oxydation est incomplète, on obtient un acide soluble dans l'alcool, sans doute l'acide crésylbenzoïque, $C^{28}H^{12}O^4$, qu'une oxydation ultérieure convertit en acide dicarbonique :

$$C^{28}H^{12}O^4 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{28}H^{10}O^8.$$

L'acide diphényldicarbonique est une poudre blanche, amorphe, infusible,

non sublimable, à peu près insoluble dans les dissolvants usuels. Chauffé avec de la chaux, il donne de l'acide carbonique et du diphényle.

Sauf les sels alcalins, ses combinaisons salines sont insolubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{8}Ba^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, grenu, anhydre.

Le *sel de calcium* présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{8}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité granuleux, légèrement soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel ammoniacal* n'est pas précipité par le sulfate de magnésie, mais il donne des précipités avec le chlorure ferrique, les sels de plomb et de cuivre.

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{28}H^{10}O^{8})$, en atomes :

$$C^{18}H^{18}O^{4} = C^{14}H^{8}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

se prépare en faisant réagir l'éther iodhydrique sur le sel d'argent. Il cristallise dans l'alcool bouillant en grands prismes aplatis, incolores, fusibles à 112 degrés ; il est peu soluble à froid dans l'alcool (D.).

Le *nitrile*, $C^{28}H^{8}Az^{2}$, se dépose dans l'alcool en aiguilles minces, fusibles à 234 degrés, sublimables ; il n'est attaqué que difficilement par la potasse alcoolique.

2° ACIDE DIPHÉNIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{8}$.

Atom... $C^{14}H^{10}O^{4} = \begin{array}{l} C^{6}H^{4}.CO^{2}H \\ | \\ C^{6}H^{4}.CO^{2}H. \end{array}$

Fig. 87.

Il a été préparé, en 1872, par Fittig et Ostermaeyer en oxydant le phénanthrène, $C^{28}H^{10}$, par le mélange chromique. Il se forme également lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps le phénanthraquinon avec une solution alcoolique concentrée de potasse caustique (Anschütz et Schultz).

Pour le préparer, on ajoute du phénanthraquinon dans un mélange formé de 60 parties de dichromate de potassium, 90 parties d'acide sulfurique, 150 parties d'eau ; on chauffe pendant quelque temps au voisinage du point d'ébullition, on épuise le résidu au moyen d'une lessive de soude et on précipite cette dernière par l'acide chlorhydrique.

L'acide diphénique cristallise dans l'eau chaude en lamelles ; par un refroi-

dissement très lent, il est en prismes aiguillés, qui appartiennent au système du prisme monoclinique (Bodewig et Howe). Il fond à 228-229 degrés et peut être sublimé en aiguilles. Il se dissout peu dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Distillé avec un excès de chaux, il donne du diphénylène-acétone, $C^{26}H^{8}O^{2}$, corps qui se concrète dans le récipient et qu'on débarrasse d'un corps rouge qui l'accompagne par des cristallisations dans l'alcool (F. et O.); chauffé au rouge avec de la chaux éteinte ou de la chaux sodée, il se dédouble en acide carbonique et en diphényle :

$$C^{28}H^{10}O^{8} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{24}H^{10}.$$

Avec la poudre de zinc, au rouge, il y a également formation de diphényle.

Bouilli longtemps avec le mélange chromique, l'acide diphénique se détruit, avec production d'eau et d'acide carbonique; l'acide azotique et le permanganate agissent à peine. Les agents déshydratants le transforment en anhydride; le perchlorure d'antimoine donne avec lui divers produits, notamment de la perchlorobenzine. Chauffé avec de l'acide sulfurique, vers 120 degrés, il se transforme en acide diphénylenacétone-carbonique, $C^{24}H^{8}O^{6}$, fusible à 227 degrés.

Il donne avec les bases des sels bien définis, qui ont été étudiés par Fittig et Ostermayer.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{8}Ba^{2}O^{8} + 4H^{2}O^{2}$, est en cristaux rhombiques, bien développés, très solubles. Il est efflorescent à l'air et perd complètement son eau de cristallisation à 120 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^{8}Ca^{2}O^{8} + 5Aq$, est en cristaux confus, encore plus solubles que les précédents, perdant vers 100 degrés leur eau de cristallisation.

Le *sel de magnésium*, $C^{28}H^{8}Mg^{2}O^{8} + 4H^{2}O^{2}$, est constitué par des cristaux incolores, lamelleux, très solubles, devenant anhydres à 180 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{8}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, soluble dans une grande quantité d'eau bouillante.

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}(C^{28}H^{10}O^{8})$, en atomes :

$$C^{16}H^{14}O^{4} = C^{14}H^{8}O^{4}(CH^{3})^{2},$$

se prépare en faisant passer du gaz chlorhydrique dans un soluté d'esprit de bois. Il cristallise en grosses tablettes monocliniques, fusibles à 73°,5, pouvant être distillées sans décomposition (Schultz).

L'*éther diéthylique*, qui se prépare comme le précédent, est en cubes, fusibles à 42 degrés (Hummel).

L'*anhydride*, $C^{28}H^{8}O^{6}$, en atomes :

$$C^{14}H^{8}O^{3} = (C^{6}H^{4}.CO)^{2}O,$$

peut être obtenu directement en faisant réagir sur l'acide libre, soit le chlorure acétique, soit l'anhydride acétique (Anschütz).

Avec le perchlorure de phosphore, le chlorure correspondant ne prend pas

naissance, mais bien un mélange d'anhydride et de diphénylacétone, dernier corps qui résulte de l'action de la chaleur sur le premier; on obtient encore de l'anhydride diphénique, accompagné de produits accessoires, dans la distillation sèche de l'acide libre. Mais le meilleur moyen consiste à traiter l'acide diphénique par l'acide sulfurique concentré, de manière à former une bouillie épaisse, qu'on chauffe à 120 degrés; on verse le tout dans l'eau, l'anhydride se précipite, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Aubin et Graebe conseillent de chauffer l'acide phénique avec son poids d'anhydride acétique, en tubes scellés, à 140-150 degrés. On obtient par le refroidissement de longues aiguilles ou des prismes fusibles à 217 degrés (corr.).

La production de l'anhydride est déterminée, d'ailleurs, par la chlorure acétique, dès la température ordinaire; par l'anhydride acétique, à partir de 100 degrés. L'oxychlorure de phosphore fournit, suivant les circonstances, l'anhydride ou l'acide acétone-carbonique; ce dernier, ou plutôt son chlorure, se forme à l'ébullition sous l'influence de ce réactif (A. et G.).

Il est en petites aiguilles fusibles à 213 degrés (A.), à 220 degrés (Gr.), à 217 degrés (A. et Gr.), insolubles dans l'eau froide, ainsi que dans le carbonate sodique; toutefois, l'eau bouillante, ainsi que les alcalis, qui le dissolvent aisément, reproduisent son générateur. Soumis à la distillation, il se décompose partiellement en gaz carbonique et diphénylénacétone :

$$C^{28}H^8O^6 = C^2O^4 + C^{26}H^8O^2.$$

Cette décomposition est totale dans la vapeur de soufre.

L'ammoniaque, à chaud, le convertit en diphénamate d'ammonium; les alcools éthylique et méthylique engendrent à l'ébullition des éthers primaires et des éthers neutres à 200 degrés, sous pression.

L'anhydride diphénique, comme l'anhydride phtalique, peut engendrer des combinaisons de la classe des phtaléines; on les obtient avec le chlorure de zinc, le phénol, la résorcine, etc. (G. et M.).

Acide monobromodiphénique.

Équiv... $C^{28}H^9BrO^8$.
Atom... $C^{14}H^9BrO^4$.

Le brome n'agit que très lentement à froid sur l'acide diphénique; à chaud, l'action est vive et les produits varient suivant les conditions de l'épreuve.

En chauffant pendant quelques jours à 80-100 degrés une molécule d'acide avec deux molécules de brome, on obtient principalement l'acide monobromé et son dibromure; un peu au-dessus de 100 degrés, on voit apparaître de l'acide dibromodiphénique; vers 200 degrés, il ne se forme plus que les deux acides bromés. Les trois dérivés bromés, qui se forment ainsi, sont faciles à séparer : le dibromure est insoluble dans l'alcool froid, fort peu soluble à chaud, tandis que les deux acides sont facilement solubles; on sépare ces deux derniers en

passant par les sels de baryum, celui de l'acide monobromé étant peu soluble dans l'eau.

L'acide bromodiphénique cristallise dans l'acide acétique en petits prismes aiguillés, fusibles à 235-236 degrés, sublimables, mais avec décomposition partielle. Il est à peine soluble dans l'eau bouillante, fort peu dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, davantage dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Chauffé au rouge avec de l'hydrate de chaux, il se dédouble en gaz carbonique et bromodiphénylacétone, $C^{26}H^{7}BrO^{2}$, corps fusible à 122 degrés, donnant par distillation sèche, avec la poudre de zinc, du fluorène fusible à 111 degrés (Claus et Erler).

Le *sel de sodium*, $C^{28}H^{7}BrNa^{2}O^{8}$, est amorphe, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{7}BrBa^{2}O^{8}+3H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'eau.

Les *sels de cuivre* et *d'argent* sont amorphes.

L'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{28}H^{9}BrO^{8})$, en atomes :

$$C^{18}H^{17}BrO^{4} = C^{14}H^{7}BrO^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

se solidifie lentement en une masse cristalline, qui ne fond plus qu'à 65 degrés.

Le *dibromure*, $C^{28}H^{9}BrO^{8}.Br^{2}$, qu'on obtient facilement en même temps que l'acide lui-même, mais difficilement avec ce dernier, se dépose dans l'alcool en aiguilles brillantes, fondant vers 256 degrés, avec décomposition partielle ; chauffé sous pression à 200 degrés, il fournit de l'acide carbonique, de l'acide bromhydrique et de l'acide dibromodiphénique. Il est peu soluble dans la plupart des dissolvants, à l'exception des lessives alcalines ou des solutés de carbonates alcalins. Ces solutions, fort peu stables, se dédoublent à chaud en bromures et dibromodiphénates. Malgré sa faible solubilité, il possède une saveur amère fort désagréable, particulière à presque tous les dérivés de l'acide phénique.

Le *sel neutre de sodium*, $C^{28}H^{7}BrBa^{2}O^{8}.Na^{2}$, cristallise en feuilles soyeuses, sans eau de cristallisation (Claus et Erler).

Acide dibromodiphénique.

Équiv... $C^{28}H^{8}Br^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{14}H^{8}Br^{2}O^{4}$.

1° *Acide α.*

Préparé comme il a été dit ci-dessus, il cristallise dans l'alcool en aiguillettes brillantes, fondant sans décomposition à 256 degrés. Il est fort peu soluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, assez soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial. Il se sublime difficilement en donnant

des cristaux gris, paraissant être un anhydride. Distillé avec la chaux, il donne le dibromodiphénylacétone, fusible à 130 degrés.

Les *sels* alcalins sont très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^6Ca^2Br^2O^8 + 3H^2O^2$, est en lamelles solubles dans l'eau. Chauffé avec de l'hydrate de chaux, il se dédouble en acide carbonique et dibromodiphénylacétone, $C^{26}H^6Br^2O^2$.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités anhydres.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{28}H^8Br^2O^8)$, en atomes :

$$C^{18}H^{16}Br^2O^4 = C^{14}H^6Br^2O^4(C^2H^5)^2,$$

fond à 105-106 degrés.

2° *Acide* β.

Obtenu par Ostermayer en oxydant par le mélange chromique le dibromophénanthrène-quinon.

Il cristallise dans l'alcool en petits cristaux, fusibles à 295-296 degrés. Il est peu soluble dans l'eau chaude, beaucoup plus dans l'alcool et dans l'éther; sa saveur est forte et amère.

Les *sels de calcium* et *de baryum* cristallisent en fines lamelles, à peine solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{28}H^8Br^2O^8)$, est un liquide limpide, pesant, distillable en partie sans altération (O.).

Acide diiododiphénique.

Équiv... $C^{28}H^8I^2O^8$.
Atom... $C^{14}H^8I^2O^4 = (C^6H^3I.CO^2H)^2$.

L'acide diamidodiphénique, préparé par Griess en partant de l'acide m-nitrobenzoïque, fournit un azotate lorsqu'on le traite par l'acide azotique étendu. Traité par l'acide azoteux, ce sel se transforme en azotate tétrazodiphénique, corps que l'acide iodhydrique convertit à l'ébullition en acide diiododiphénique.

L'acide diiododiphénique est un précipité jaune, floconneux, fondant vers 262 degrés, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone. On le transforme facilement en acide diphénique au moyen de l'amalgame de sodium. Ses sels sont amorphes.

Le *sel d'argent* se gonfle sous l'influence de la chaleur.

Acide p-nitrodiphénique.

Équiv... $C^{28}H^{9}(AzO^{4})O^{8}$.
Atom... $C^{14}H^{9}(AzO^{2})O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{3}(AzO^{2}).C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.
($CO^{2}H = 4$).

Obtenu par Strasburger en faisant bouillir le nitrophénanthraquinon avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique.

Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles pointues, prismatiques, jaunâtres, fusibles à 217 degrés ; il est à peine soluble dans l'eau froide. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se convertit en chlorhydrate p-amidodiphénique, corps qui cristallise en lamelles argentées.

Acides dinitrodiphéniques.

Équiv... $C^{28}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{14}H^{8}(AzO^{2})^{2}O^{4}$.

1° *Acide α.*

Il a été préparé par Strauss en soumettant à l'oxydation le dinitrophénanthraquinon de Graebe. Il prend naissance, à côté de l'acide β, lorsqu'on chauffe 1 partie d'acide diphénique avec 4 parties d'acide nitrique fumant. Il cristallise en partie par le refroidissement ; on le purifie en passant par le sel de baryum (Hummel).

Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles d'un jaune pâle, retenant une molécule d'eau, qu'il ne perd qu'à 150-180 degrés. Privé d'eau, il est blanc, fusible à 248-249 degrés (H.), à 253 degrés (S.). Il est soluble dans l'eau froide et dans l'éther, davantage dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{6}Ba^{2}(AzO^{4})^{2}O^{8} + 6\,H^{2}O^{2}$, cristallise en longues et fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent* est une poudre blanche.

Ces sels détonent par la chaleur (Struve).

L'*éther diméthylique*, $2\,C^{2}H^{2}[C^{28}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{8}]$, cristallise dans le toluène en prismes jaunes, qui appartiennent au système monoclinique (Shadwell). Il fond à 177-178 degrés (Schultz). Il est peu soluble dans l'alcool.

2° *Acide β.*

La nitration directe de l'acide diphénique fournit surtout le dérivé α, qui est accompagné d'un isomère β qu'on peut séparer en passant par le sel barytique β, beaucoup plus soluble que le sel α.

L'acide β s'obtient plus facilement en partant du phénanthraquinon. A cet effet, on fait bouillir ce corps avec de l'acide azotique bouillant, ou avec le mélange azoto-sulfurique; après le refroidissement, on précipite par une affusion d'eau. Par le repos, la liqueur filtrée abandonne parfois un peu d'acide β. Épuisé par l'alcool et l'acide acétique, il laisse comme résidu du dinitrophénanthraquinon, fusible à 290 degrés. Quant aux solutions alcoolique et acétique, elles renferment un dérivé nitré, précipitable par l'eau, fournissant l'acide β lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique. On passe ensuite par le sel de baryum, le sel α se déposant en premier lieu.

L'acide β cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles anhydres, solubles dans l'alcool, fusibles à 297 degrés.

Ses sels sont plus solubles que ceux de son isomère.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{6}Ba^{2}(AzO^{4})^{2}O^{8} + 4H^{2}O^{2}$, se dépose d'une solution aqueuse et concentrée en prismes volumineux, très brillants, appartenant au système du prisme triclinique (Shadwell). Il perd trois molécules d'eau à 110 degrés et le reste à 200 degrés.

L'*éther diméthylique*, $2C^{2}H^{2}[C^{28}H^{8}(AzO^{4})O^{8}]$, en atomes :

$$C^{16}H^{12}Az^{2}O^{8} = C^{14}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{4}(CH^{3})^{2},$$

cristallise dans l'alcool en tables d'un jaune clair, fusibles à 131-132 degrés, appartenant au type clinorhombique (Beckenkamp). Il est très soluble dans l'alcool.

La réduction de l'acide β fournit un acide amidé, que l'acide acétique précipite de sa solution ammoniacale sous forme d'une masse jaune, non cristalline.

3° ACIDE ISODIPHÉNIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^{8}$.

Atom... $C^{14}H^{10}O^{4} = \begin{array}{l} C^{6}H^{4}.CO^{2}H \\ | \\ C^{6}H^{4}.CO^{2}H. \end{array}$

$(C^{6}H^{4} : CO^{2}H — C^{6}H^{4} : CO^{2}H = 1 : 2 — 1' : 3)$

Il a été préparé par Fittig et Gebhard en fondant avec un alcali l'acide diphénylacétone-carbonique, dérivé du fluoranthène :

$$C^{28}H^{8}O^{6} + 2KHO^{2} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}K^{2}O^{8}.$$

Il cristallise dans l'eau chaude en petites aiguilles, fusibles à 216 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, davantage dans l'alcool. Chauffé au rouge avec de la chaux, il donne de l'acide carbonique, du diphénylène-acétone et un peu de diphényle. Le mélange chromique l'oxyde facilement, avec production d'acide isophtalique.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^8Ba^2O^8 + 6\,H^2O^2$, est en prismes transparents, groupés en faisceaux, très solubles dans l'eau. Il perd cinq molécules d'eau à 130 degrés et la sixième à 190-200 degrés. Il n'est pas efflorescent comme le diphénate, qui ne retient que quatre molécules d'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^8Ca^2O^8 + 2\,H^2O^2$, est sous forme de croûtes cristallines, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^8Ag^2O^8$, est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau bouillante, ne se colorant ni à l'air, ni à 100 degrés (F. et G.).

L'*éther diméthylique*, $2\,C^2H^2(C^{28}H^{10}O^8)$, cristallise dans l'alcool en fines tables, fusibles à 69°,5, appartenant au système triclinique, tandis que l'*éther diéthylique* est liquide à la température ordinaire.

4° ACIDE OP-DIPHÉNIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^8$.
Atom ... $C^{14}H^{10}O^4$.

$$(C^6H^4 : CO^2H - C^6H^4 : CO^2H = 1 : 2 - 1' : 4').$$

Le *dérivé bromé*, $C^{28}H^9BrO^8$, en atomes :

$$C^{14}H^9BrO^4(C^6H^3 : Br : CO^2H - C^6H^4 : CO^2H = 1 : 4 : 2 - 1' : 4'),$$

a été préparé par Carnelley et Thomson en oxydant le bromo-op-ditolyle avec une quantité calculée d'acide chromique, en solution acétique.

Corps fusible à 208 degrés.

5° ACIDE O-FLUORENCARBONIQUE.

Équiv... $C^{28}H^{10}O^4$.

$$\text{Atom...}\quad C^{14}H^{10}O^2 = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 - CO^2H \end{matrix} \Big\rangle CH^2.$$

L'acide iodhydrique réduit l'acide o-diphénylénacétone-carbonique à l'état de fluorène, avec séparation d'acide carbonique. Par contre, on obtient l'acide carboné de ce carbure en réduisant par le zinc et l'acide acétique le trichlorure qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide acétone-carbonique. On a donc les deux réactions suivantes:

$$C^{28}H^8O^6 + 2\,H^2 = H^2O^2 + C^2O^4 + C^{26}H^{10}.$$
$$C^{28}H^7Cl^3O^4 + 3\,H^2 = 3\,HCl + C^{28}H^{10}O^4.$$

L'acide o-fluorène-carbonique se dépose sous forme de cristaux, fusibles à 175 degrés ; il est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{28}H^{10}O^4)$, est en beaux cristaux transparents, usibles à 64 degrés (Aubin et Graebe).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES DIPHÉNIQUES.

ANSCHÜTZ. — Anhydride diphénique. *Soc. chim.*, XXIX, 68.
ANSCHÜTZ et SCHULTZ. — Oxydation du phénanthraquinon. *Soc. chim.*, XXIX, 67.
AUBIN et GRAEBE. — Anhydride diphénique. *Soc. chim.*, I, 817 (3).
— Acide o-fluorène carbonique. *Soc. chim.*, I, 819.
CARNELLEY et THOMSON. — Dérivés bromés de diphényle et du dicrésyle. *Chem. Soc. London*, XLVII, 586; *Soc. chim.*, XLVI, 404.
CLAUS et ERLER. — Dérivés bromés de l'acide diphénique. *Soc. chim.*, XLVII, 438.
DÖBNER. — Sur les dérivés cyaniques et carboxyliques du diphényle. *Soc. chim.*, XXII, 389. Ditolyle, *ibid.*, XXVI, 461.
FITTIG et GEHBARD. — Produits d'oxydation du fluoranthène. *Soc. chim.*, XXX, 548; XXXII, 240.
FITTIG et OSTERMAYER. — Oxydation du phénanthrène. *Soc. chim.*, XIX, 167. Acide diphénique, *ibid*, XX, 216.
GRAEBE et MENSCHING. — Préparation de l'anhydride diphénique. *Soc. chim.*, XXXV, 701.
HUMMEL. — Sur l'acide diphénique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXCXIII, 116. Acide dinitrophénique. *Soc. chim.*, XXXII, 242.
OSTERMAYER. — Acide dibromodiphénique. *Soc. chim.*, XXIII, 325.
SHADWELL. — Formes cristallines de dérivés diphéniques. *Jahresb. der Chem.*, 842 (1881).
SCHULTZ. — Constitution du phénanthrène : acide diiododiphénique. *Soc. chim.*, XXX, 389; XXXIII, 272; XXXV, 393.
STRASBURGER. — Dérivés du phénanthraquinon : acide p-nitrodiphénique. *Soc. chim.*, XLII, 604.
STRUVE. — Dérivés du phénanthrène : acide dinitrodiphénique. *Soc. chim.*, XXVIII, 308.

III

ACIDES $C^{30}H^{12}O^8$.

1° ACIDE BENZYL-ISOPHTALIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^8 = C^{16}H^5(C^{14}H^2)O^8$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^4 = C^6H^5.CH^2.C^6H^3(CO^2H)$.

Il prend naissance lorsqu'on réduit par l'amalgame de sodium l'acide benzoylisophtalique, $C^{30}H^{10}O^{10}$, ou l'acide benzhydrylisophtalique, $C^{30}H^{12}O^{10}$ (Zincke).

Poudre cristalline, fusible à 242-243 degrés, à peine soluble dans l'eau chaude, fort peu dans le chloroforme et le toluène, davantage dans l'alcool, l'éther et l'acétone.

Le *sel de calcium*, $C^{30}H^{10}Ca^2O^8$, cristallise avec une molécule d'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{10}Ba^2O^8$, est une poudre cristalline, moins soluble à chaud qu'à froid.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{30}H^{14}O^8)$, en atomes :

$$C^{19}H^{20}O^4 = C^{15}H^{10}O^4(C^2H^5)^2,$$

est sous forme d'un liquide épais, huileux.

2° ACIDE BENZYL-TÉRÉPHTALIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{12}O^8 = C^{16}H^5(C^{14}H^7)O^8$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^4 = C^6H^5.CH^2.C^6H^3(CH^2H)^2$.

Obtenu par Weber en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'acide benzoyltéréphtalique, $C^{30}H^{10}O^{10}$.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{10}Ba^2O^8$, est pulvérulent, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

3° ACIDE O-DIPHÉNYLMÉTHANE-DICARBONIQUE.

Équiv.. . $C^{30}H^{12}O^8$.
Atom... $C^{15}H^{12}O^4 = CH^2(C^6H^4.CO^2H)^2$.

On chauffe pendant sept à huit heures, à 170-180 degrés, 11 grammes d'anhydride o-benzhydrolcarbonique avec 5 à 6 centimètres cubes d'acide iodhydrique et 0,9 de phosphore rouge (Graebe et Juillard).

Il se dépose dans l'alcool en cristaux, fusibles à 254°,5; il est à peine soluble dans l'eau, peu soluble dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il fournit un sublimé qui renferme une petite quantité d'anthraquinon. Le permanganate, en solution alcaline, le convertit en acide o-benzophénone-dicarbonique; l'acide sulfurique le transforme à 100 degrés en *acide anthranolcarbonique*, $C^{30}H^{10}O^6$; mais à 200 degrés, il se fait de l'acide anthraquinonsulfonique, que la potasse en fusion transforme en alizarine.

Le *sel de baryum*, $C^{30}H^{10}Ba^2O^8 + 6H^2O^2$, est un corps cristallin dont 100 parties d'eau dissolvent 4,7 à la température ordinaire.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{30}H^{12}O^8)$, en atomes :

$$C^{17}H^{16}O^4 = C^{15}H^{10}O^4(CH^3)^2,$$

se prépare en dissolvant l'acide dans l'esprit de bois et en faisant passer dans le soluté un courant de gaz chlorhydrique.

Corps peu soluble dans l'alcool, fusible à 43-44 degrés.

L'*acide α-anthranolcarbonique,* $C^{30}H^{10}O^6$, se produit directement dans la réduction, surtout si la température dépasse 200 degrés. Il fond à 252 degrés; les corps oxydants le transforment en acide anthraquinoncarbonique, fusible à 280 degrés.

Enfin, en présence d'un excès de phosphore, la réduction est encore plus complète. On obtient alors :

1° L'*acide dihydro-anthracène-carbonique*, fusible à 209 degrés ;

2° L'hexahydrure de méthylanthracène (G. et J.).

Acides à fonction mixte répondant à la formule $C^{30}H^{12}O^8$:

1° L'*acide monobromé* de Fraude, $C^{30}H^{11}BrO^8$;

2° L'*acide β-phényl-umbellique* de Pechmann et Duisberg.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{30}H^{12}O^8$.

Graebe et Juillard. — Acides benzhydrolcarbonique et diphénylméthane-dicarbonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXLII, 253. Sur l'acide diphtalique. *Soc. chim.*, I, 627 (1889).

Weber. — Acide benzyltéréphtalique. *Jahresb. der Chem.*, 403 (1878).

Zincke. — Acide benzylisophtalique. *Deuts. chem. Gesell.*, IX, 1765.

IV

ACIDES $C^{32}H^{14}O^8$.

1° ACIDES DIBENZYLDICARBONIQUES.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^8 = C^8H^4(C^{12}H^5)^2O^8$.
Atom... $C^{66}H^{14}O^4$.

Syn. — *Acides diphénylsuccinīques.*

1° *Acide α.*

$$(C^{16}H^{14}O^4 + H^2O = \begin{array}{l} C^6H^5.CH.CO^2H \\ \quad\quad | \\ C^6H^5.CH.CO^2H \end{array} + H^2O).$$

Il a été obtenu :

1° Par Franchimont, en chauffant l'acide phénylbromacétique avec une solution alcoolique de cyanure de potassium:

$$2C^{16}H^7BrO^4 + 2CyK = 2KBr + Cy^2 + C^{32}H^{14}O^8;$$

2° Par Reimer, en attaquant par l'amalgame de sodium une solution alcaline très diluée d'anhydride stilbène-dicarbonique. L'isomère se forme en même temps. Pour opérer la séparation, on neutralise la liqueur par l'acide chlorhydrique et on ajoute du chlorure de baryum: le sel barytique de l'acide α se précipite, tandis que l'autre reste en solution.

Il cristallise dans l'eau en gros prismes; dans l'acide acétique, en fines aiguilles; dans l'éther et la benzine, en grandes tables losangiques. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique glacial. Il retient une molécule d'eau de cristallisation.

Il fond à 183 degrés, mais il redevient aussitôt solide, pour ne plus fondre qu'à 220 degrés, par suite de sa transformation en acide anhydre. Chauffé à

200 degrés, avec de l'acide chlorhydrique, il se transforme complètement en acide β. Distillé avec de la chaux, il fournit un mélange de dibenzyle et de stilbène, accompagnés d'autres carbures, probablement de toluène. Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il donne de l'acide benzoïque, et un acide cristallisable en longues aiguilles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Les sels alcalins sont peu solubles ; les autres sont insolubles dans la plupart des dissolvants, excepté l'acide acétique.

Les *sels de calcium, de baryum, de zinc* sont tous cristallins, à peine solubles dans l'eau, assez solubles dans l'acide acétique, surtout à chaud.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{32}H^{14}O^8)$, en atomes :

$$C^{18}H^{18}O^4 = C^{16}H^{13}O^4(C^2H^5),$$

s'obtient en dissolvant l'acide libre dans l'alcool et faisant passer dans le soluté un courant de gaz carbonique. Il est en cristaux fusibles à 140 degrés.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{32}H^{14}O^8)$, en atomes :

$$C^{20}H^{22}O^4 = C^{16}H^{12}O^4(C^2H^5)^2,$$

cristallise en aiguilles argentées, fusibles à 84-85 degrés, très solubles dans l'alcool. On l'obtient en chauffant une solutiou alcoolique de l'acide avec de l'acide sulfurique.

L'*anhydride*, $C^{32}H^{12}O^6$, prend naissance lorsqu'on fond simplement les acides α et β.

Masse fluorescente, d'un jaune verdâtre, cristallisable dans le chloroforme, sublimable sans décomposition. L'eau s'y combine lentement pour reproduire le générateur.

Acide dinitrodibenzyldicarbonique.

Équiv... $C^{32}H^{12}(AzO^4)^2O^8 + H^2O^2$.
Atom... $C^{16}H^{12}(AzO^2)^2O^4 + H^2O$.

L'acide α se dissout assez facilement dans l'acide nitrique fumant et froid. Il en résulte une masse huileuse, qui se solidifie à la longue, en retenant une molécule d'eau.

Ce dérivé dinitré est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'acide acétique glacial. Il fond vers 100 degrés, redevient solide à 150 degrés, pour fondre de nouveau à 126 degrés. Oxydé par une solution acétique d'acide chromique, il fournit de l'acide p-nitrobenzoïque, accompagné d'un acide insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

2° *Acide β.*

$$C^{16}H^{14}O^4 = \begin{matrix} C^6H^5.C(CO^2H)^2 \\ | \\ C^6H^5.CH^2. \end{matrix}$$

On a vu plus haut qu'il se forme en même temps que l'acide α, et qu'on peut encore plus simplement chauffer ce dernier à 200 degrés avec de l'acide chlorhydrique. Inversement, l'eau de baryte à 200 degrés transforme l'acide β en sel de baryum de l'acide α.

Séparé de son sel barytique, il constitue une masse gélatineuse, que l'alcool bouillant dissout et abandonne en petites aiguilles, fusibles à 229 degrés; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine et l'acide acétique, assez soluble dans l'alcool. Par fusion, il se transforme en anhydride de l'acide α. Oxydé par la solution acétique d'acide chromique, il n'engendre que de l'acide benzoïque; il se comporte au rouge avec de la chaux comme son isomère. Avec l'acide sulfurique, vers 130-140 degrés, il se fait un corps que l'eau précipite sous forme d'une masse floconneuse, blanche, qui cristallise dans l'alcool en prismes brillants, fusibles à 202 degrés. C'est le *dibenzyldicarbonide* de Beimer, $C^{32}H^{10}O^4$, qui prend également naissance avec l'acide α, mais à une température plus élevée.

Les sels de l'acide β sont assez solubles, sauf ceux de cuivre et d'argent.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^4H^4(C^{32}H^{14}O^8)$, en atomes :

$$C^{20}H^{22}O^4 = C^{16}H^{12}O^4(C^2H^5)^2,$$

cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, d'un aspect mat.

L'*éther monoéthylique* n'a pas été obtenu par Reimer.

Le *nitrile* ou *dicyanodibenzyle*, $C^{32}H^{12}Az^2$, en atomes :

$$C^{16}H^{12}Az^2 = \begin{matrix} C^6H^5.CH.CAz \\ | \\ C^6H^5.CH.CAz, \end{matrix}$$

s'obtient en traitant par l'amalgame de sodium le dicyanostilbène, $C^{32}H^{10}(C^2Az)^2$. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 218 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, transformable à 200 degrés par l'acide chlorhydrique en acide β.

Anhydride diphénylsuccinique.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^4$.

Atom... $C^{16}H^{10}O^2 = \begin{matrix} CO - CH\ .\ C^6H^4. \\ |\qquad\ |\qquad\ | \\ C^6H^4\ .\ CH - CO. \end{matrix}$

Reimer a donné le nom de *dibenzyldicarbonide* à l'anhydride qu'on obtient en traitant l'acide dibenzyldicarbonique par l'acide sulfurique. Roser

nomme ce dérivé *diphénosuccindone*. Sa formation, par élimination de deux molécules d'eau :

$$C^{32}H^{14}O^{8} - H^{2}O^{2} = C^{32}H^{10}O^{4},$$

rappelle celle du *dibromindone* par l'acide dibromocinnamique.

Comme l'acide β se déshydrate ainsi que l'acide α, on commence par chauffer ce dernier à 180 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis on chauffe l'acide β à 130 degrés avec 8 parties d'acide sulfurique concentré, jusqu'à dissolution. On précipite par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

Le diphénosuccindone se dissout dans la soude avec une couleur rouge, en laissant un faible résidu, dont la composition est la même et qui fond à 280-290 degrés, sans doute en polymère; la solution est précipitée par l'acide carbonique. La solution alcoolique, traitée à chaud par du chlorhydrate d'hydroxylamine, fournit la *dioxime* correspondante, corps insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en petites aiguilles, fusibles à 254 degrés. Avec la phénylhydrazine, en solution acétique, on obtient la *dihydrazone*, qui cristallise dans l'alcool ou l'acide acétique en aiguilles qui fondent vers 265 degrés, en se décomposant. Réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, à 170-180 degrés, le diphénosuccindone fournit un nouveau carbure d'hydrogène, le *diphénosuccindène*, $C^{32}H^{14}$, en atomes :

$$C^{16}H^{14} = \begin{array}{l} C^{6}H^{4}.CH.CH^{2} \\ \ \,| \qquad\quad | \\ CH^{2}.\ CH.C^{6}H^{4}. \end{array}$$

Ce carbure, difficilement distillable avec la vapeur d'eau, est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en aiguilles, fusibles à 100 degrés (Roser).

Acide dinitrodibenzyldicarbonique.

Équiv... $C^{32}H^{12}(AzO^{4})^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{12}(AzO^{2})^{2}O^{4}$.

Se prépare, comme son isomère, avec l'acide nitrique fumant et froid.

Il fond à 242 degrés. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. L'acide chromique, en solution acétique, le transforme en acide p-nitrobenzoïque (Reimer).

2° ACIDE DIBENZYL-DI-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{14}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CH^{2}.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

Il a été préparé :

1° Par Graebe, en réduisant par l'acide iodhydrique et le phosphore le diphtalyle, $C^{32}H^{8}O^{8}$;

2° Par Wislicenus, en réduisant de la même manière l'anhydride de l'acide hydroxydiphtalique, $C^{32}H^{14}O^{10}$;

3° Par Dobrew et Hasselbach, en réduisant l'acide diphtalique, $C^{32}H^{14}O^{12}$, ou l'acide stilbène-dicarbonique, $C^{32}H^{12}O^{8}$.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles à 185-186 degrés (H.), à 220 degrés (D.). Le permanganate le transforme en acide diphtalique. Chauffé avec de la chaux sodée, il donne du stilbène.

Le *sel d'ammonium*, $C^{32}H^{12}(AzH^{4})^{2}O^{8}$, se dépose sous forme de cristaux très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, $C^{32}H^{12}Ca^{2}O^{8}$, est en petites aiguilles blanches, également très solubles.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{12}Ba^{2}O^{8}$, présente les mêmes caractères.

Le *sel de zinc*, $C^{32}H^{12}Zn^{2}O^{8} + 2\,ZnO$ (à 100 degrés), se prépare par double décomposition, et se présente sous forme d'un précipité gélatineux.

Le *sel de plomb*, $C^{32}H^{12}Pb^{2}O^{8} + 2\,PbO$, est un précipité insoluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{32}H^{12}Cu^{2}O^{8} + 2\,CuO$, est un sel basique, floconneux, amorphe, assez soluble dans l'eau chaude.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{12}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité amorphe.

L'*éther méthylique*, $2\,C^{2}H^{2}(C^{32}H^{14}O^{8})$, en atomes :

$$C^{18}H^{18}O^{4} = C^{16}H^{12}O^{4}(CH^{3})^{2},$$

se prépare en dissolvant l'acide dans l'esprit de bois et en faisant passer dans le soluté un courant de gaz chlorhydrique. Il fond à 100-110 degrés. Il est très soluble dans les alcools méthylique et éthylique, dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

L'*éther éthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{32}H^{14}O^{8})$, en atomes :

$$C^{16}H^{12}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

cristallise dans l'alcool amylique en prismes ou en aiguilles fusibles à 69-70 degrés (Dobrew).

Acide dinitrodibenzyldicarbonique.

Équiv... $C^{32}H^{12}(AzO^{4})^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{12}(AzO^{2})O^{4} = C^{2}H^{4}[C^{6}H^{3}(AzO^{2}).CO^{2}H]^{2}$.

Préparé par Dobrew en dissolvant l'acide libre dans un excès d'acide nitrique fumant et précipitant le soluté dans l'eau.

Il est en cristaux microscopiques qui ne fondent, en se décomposant, qu'au-dessus du point d'ébullition de l'acide sulfurique. Le permanganate l'oxyde avec production d'acide nitrophtalique.

Le *sel de calcium*, $C^{32}H^{10}Ca^2(AzO^4)^2O^8$ (à 100 degrés), est en poudre brunâtre, qui détone au-dessus de 360 degrés.

Le *sel de baryum* est une masse brune, amorphe, détonant par la chaleur.

L'*éther acide*, $C^4H^4[C^{32}H^{12}(AzO^4)^2O^8]$, obtenu avec une solution alcoolique de l'acide et le gaz chlorhydrique, fond à 60 degrés.

3° ACIDE DIPHÉNYLÉTHANE-DICARBONIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{14}O^8$.
Atom... $C^{16}H^{14}O^4 = C^{14}H^{12}(CO^2H)^2$.

Chauffé au bain d'huile, à 280 degrés, l'acide diphényléthane-tricarbonique, $C^{34}H^{14}O^{12}$, perd de l'acide carbonique et fournit un acide dicarboné, qui se sublime en longues aiguilles :

$$C^{34}H^{14}O^{12} = C^2O^4 + C^{32}H^{14}O^8.$$

L'acide diphényléthane-dicarbonique fond à 275 degrés; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le sulfure de carbone; chauffé au rouge avec de la chaux sodée, il se dédouble, comme son générateur, en α-diphényléthane, $C^{28}H^{14}$ (Haiss).

Le *sel de calcium*, $C^{32}H^{12}Ca^2O^8$, est peu soluble dans l'eau.

V

ACIDES $C^{34}H^{16}O^8$.

ACIDE DIBENZYLMALONIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{16}H^8 = C^6H^2(C^{14}H^7)^2O^8$.
Atom... $C^{17}H^{16}O^4 = (C^6H^5.CH^2)^2.C(CO^2H)^2$.

L'éther diéthylique correspondant se forme, en petites quantités, lorsqu'on fait réagir sur l'éther diéthylique éthylenmalonique l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle (Perkin). On obtient le même corps, en même temps que les éthers malonique et benzylmalonique, lorsqu'on attaque l'éther malonique sodé par le chlorure de benzyle, suivant la méthode de Conrad (Bischoff et Siébert).

Pour saponifier cet éther, on dissout 30 grammes dans 25 à 30 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 20 grammes de potasse caustique; le lendemain, on étend d'eau et on chasse l'alcool. On chauffe pendant six heures le résidu avec une solution concentrée de potasse et on sursature par l'acide chlorhydrique, on lave le précipité à la ligroïne et on le fait cristalliser dans l'eau (B. et S.).

L'acide dibenzylmalonique cristallise en aiguilles, en prismes ou en lamelles, fusibles à 170-172 degrés (P.). Il est peu soluble dans l'eau froide et l'éther de pétrole bouillant; il se dissout mieux dans l'eau bouillante et les alcalis, encore mieux dans l'alcool et l'éther, la benzine, l'acétone. Suivant Bischoff et Siébert, il fond à 162 degrés, en se décomposant partiellement. Il possède une saveur amère, une odeur aromatique.

La solution ammoniacale neutre n'est pas précipitée par les sels de magnésium, de manganèse, de nickel, de cobalt, de cuivre; par contre, elle donne des précipités cristallins avec ceux de baryum, de calcium, de plomb ; des précipités amorphes avec ceux de zinc, de mercure et d'argent.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{34}H^{16}O^8)$, en atomes :

$$C^{21}H^{24}O^4 = C^{17}H^{14}O^4(C^2H^5)^2,$$

est un liquide huileux, épais, qui se prend dans un mélange réfrigérant en une masse fusible à 13-14 degrés; il passe vers 250 degrés, sous une pression de 40 millimètres; sa densité est de 1,093 à 20 degrés. La potasse aqueuse ne le saponifie pas, même à l'ébullition.

L'*acide dinitrodibenzylmalonique*, $C^{34}H^{14}(AzO^4)^2O^8$, en atomes :

$$C^{17}H^{14}Az^2O^8 = [C^6H^4(AzO^2).CH^2]^2.C(CO^2H)^2,$$

existe sous deux formes isomériques :

1° Le *dérivé ortho*, dont on obtient l'éther en faisant réagir sur l'éther malonique, l'éthylate de sodium et le chlorure o-nitrobenzylique. L'acide se forme directement par l'action de l'acide nitrique sur l'acide dibenzylmalonique, mais il est accompagné de son isomère (Thomas).

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4[C^{34}H^{14}(AzO^4)^2O^8]$, est en cristaux jaunes, fusibles à 97 degrés. Il n'est pas saponifié par la potasse aqueuse, même à l'ébullition, ni par l'acide chlorhydrique (L. et S.);

2° Le *dérivé para*, dont on obtient l'éther en ajoutant goutte à goutte une solution alcoolique chaude de 17 parties de chlorure o-nitrobenzylique dans un mélange formé de 16 parties de malonate diéthylique et de 2,3 parties de sodium, le tout dissous dans l'alcool absolu.

Cet éther cristallise dans l'acide acétique en grandes aiguilles soyeuses, fusibles à 170 degrés, peu solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme. Il n'est point saponifié par une lessive de soude et par l'acide chlorhydrique (L. et S.).

VI

ACIDES $C^{36}H^{18}O^{8}$.

1° ACIDE ÉTHYLENBENZYLCARBONIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{8}$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^{4} = CO^{2}H.C^{6}H^{4}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.C^{6}H^{4}.CO^{2}H$.

On chauffe à 160 degrés 1 partie d'acide o-éthylenbenzoylcarbonique avec 4 parties d'acide iodhydrique à 60 pour 100 et 4 parties de phosphore amorphe.

Il est sous forme de petits cristaux mamelonnés, fusibles à 196-198 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant.

La solution ammoniacale précipite les sels de cuivre, de plomb et d'argent.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{16}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité blanc, insoluble.

2° ACIDE RÉTÈNE-DIPHÉNIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{8}$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^{4} = C^{16}H^{16}(CO^{2}H)^{2}$.

Obtenu par Bamberger et Hooker en attaquant à l'ébullition le rétène-quinon par l'amalgame de sodium.

C'est un corps résiniforme, peu stable, donnant un sel d'argent ayant pour formule $C^{36}H^{16}Ag^{2}O^{8}$.

3° ACIDE HYDROPOLYPORIQUE.

Équiv... $C^{36}H^{18}O^{8}$.
Atom... $C^{18}H^{18}O^{4}$.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide polyporique avec une lessive de potasse modérément concentrée, la solution se décolore et l'acide chlorhydrique y détermine un abondant précipité, qu'on traite par l'eau bouillante, afin de laisser de côté un acide insoluble, $C^{40}H^{18}O^{4}$. Par le refroidissement, il se dépose de fines aiguilles incolores, fusibles à 162-163 degrés, sublimables.

L'acide hydropolyporique possède une saveur astringente, il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool. Ses sels alcalins, qui sont très solubles, cristallisent difficilement.

Le *sel de sodium*, $C^{36}H^{16}Na^{2}O^{8} + 4H^{2}O^{2}$, cristallise seul en beaux prismes allongés, incolores, efflorescents.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{16}Ba^2O^8$, est sous forme de tables quadratiques, peu solubles.

Le *sel de manganèse*, $C^{36}H^{16}Mn^2O^8 + 3H^2O^2$, est un précipité rougeâtre, composé de petites aiguilles étoilées, fort peu solubles.

Le *sel de cuivre* se précipite sous forme d'une masse grenue, bleu clair.

Le *sel de cobalt* est peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en petites aiguilles incolores.

Le *sel de plomb* est amorphe et insoluble.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{16}Ag^2O^8$, est un précipité cristallin (Stahlschmidt).

BIBLIOGRAPHIE

BAMBERGER et HOOKER. — Recherches sur l'acide rétène-diphénique. *Soc. chim.*, XLVI, 131, 133.
BISCHOFF et SIEBERT. — Nouveaux dérivés benzoyliques et benzyliques. *Soc. chim.*, XLIX, 536.
DOBREW. — Acide o-dibenzylcarbonique. *Soc. chim.*, 515.
FRANCHIMONT. — Acide dibenzylcarboxylique. *Soc. chim.*, XIX, 50, 105.
GABRIEL et MICHAEL. — Action des agents déshydratants sur les acides organiques : acide éthylenbenzylcarbonique. *Soc. chim.*, XXXI, 320.
GRAEBE. — Réduction de quelques composés aromatiques par l'acide iodhydrique et le phosphore. *Soc. chim.*, XXXV, 326.
HAISS. — Acides diphénylenméthane di et tricarboniques. *Soc. chim.*, XXXIX, 86.
PERKIN. — Acide dibenzylmalonique. *Chem. Soc. London*, XLVII, 821.
REIMER. — Sur les deux acides dibenzyldicarboniques. *Soc. chim.*, XXXVII, 158.
ROSER. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide diphénylsuccinique. *Soc. chim.*, I, 826 (3).
STAHLSCHMIDT. — Acide hydropolyporique. *Soc. chim.*, XXXII, 350.
WISLICENUS. — Action du zinc sur une dissolution acétique d'anhydride phtalique. *Soc. chim.*, XLV, 44.

CHAPITRE VII

DIXIÈME ET ONZIÈME FAMILLES : ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^8$ ET $C^{2n}H^{2n-22}O^8$.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^8$.

I

ACIDES $C^{30}H^{10}O^8$.

Réduits par le zinc et l'acide chlorhydrique, les acides benzoyl-isophtalique et benzoyltéréphtalique, $C^{30}H^{12}O^{10}$, fournissent deux acides *méta* et *para*, $C^{30}H^{10}O^8$; mais ce sont des acides à fonction mixte, qui sont seulement monobasiques. Le seul acide bibasique actuellement connu, répondant à cette formule, est le suivant :

ACIDE FLUORENDICARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^8$.

Atom... $C^{15}H^{10}O^4 = CH^2 \left\langle \begin{array}{l} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} CO^2H \\ CO^2H. \end{array} \right. \end{array} \right.$

CH — C - CH² - C — C.CO²H
HC — C — C — CH
CH CH C.CO²H CH

Fig. 88.

Obtenu par Hooker et Bamberger en traitant par l'amalgame de sodium une solution alcaline faible d'acide diphénylenacétone-dicarbonique, $C^{30}H^8O^{10}$:

$$C^{30}H^8O^{10} + 2H^2 = H^2O^2 + C^{30}H^{10}O^8.$$

Il se dépose dans l'acide acétique sous forme d'une poudre cristalline, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé au rouge avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et en fluorène :

$$C^{30}H^{10}O^{8} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{26}H^{10}.$$

II

ACIDES $C^{32}H^{12}O^{8}$.

1° ACIDE DIPHÉNYLMALÉIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{8} = C^{8}H^{2}(C^{12}H^{5})^{2}O^{8}$.

Atom... $C^{16}H^{12}O^{4} = \begin{array}{l} C^{6}H^{5}.C.CO^{2}H \\ \quad\ \ \| \\ C^{6}H^{5}.C.CO^{2}H. \end{array}$

SYN. — *Acide stilbène-dicarbonique.*

Cet acide ne paraît pas susceptible d'exister à l'état de liberté : précipité de ses sels, il se convertit immédiatement en eau et en anhydride (Reimer). L'éther éthylique prend naissane, à côté de l'éther diphénylfumarique, lorsqu'on attaque par le sodium l'éther phénylbromacétique (Rügheimer) :

$$2[C^{4}H^{2}Br(C^{12}H^{5})O^{4}] = 2\,HBr + C^{32}H^{12}O^{8}.$$

L'acide diphénylfumarique se décompose par fusion en eau et en anhydride diphénylmaléique (R.).

Le *sel de potassium* est assez soluble dans l'eau; il cristallise en longues aiguilles, peu solubles dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, qui est assez soluble, se décompose au rouge, en présence d'un excès de chaux, en acide carbonique et en stilbène :

$$C^{32}H^{12}O^{8} = 2\,C^{2}O^{4} + C^{28}H^{12}.$$

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{11}AgO^{8}$, cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide. Lorsqu'on le chauffe graduellement, il se décompose en oxyde d'argent eau et anhydride.

Le *sel neutre*, $C^{32}H^{10}Ag^{2}O^{8}$, est une poudre amorphe, insoluble dans l'eau.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{32}H^{12}O^{8})$, en atomes :

$$C^{20}H^{10}O^{4} = C^{16}H^{10}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

préparé au moyen du sel précédent et de l'iodure d'éthyle, cristallise en prismes dans un mélange d'alcool et de chloroforme. Il est peu soluble à froid dans l'alcool, assez soluble dans le chloroforme. On ne peut le distiller sans décomposition (Reimer).

L'*anhydride*, $C^{32}H^{10}O^{6}$, se forme en petite quantité, à côté de beaucoup d'acide benzoïque, lorsqu'on fait réagir le brome, à 230-240 degrés, sur l'acide phénylacétique, $C^{16}H^{8}O^{4}$ (Reimer). On l'obtient aisément comme il a été dit ci-dessus.

Il cristallise dans l'alcool dilué en fines aiguilles fusibles, à 155 degrés (Reimer), à 156 degrés (Rügheimer), sublimables sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau et dans les carbonates alcalins, fort peu soluble à chaud dans l'eau et dans l'ammoniaque. Il ne se combine pas au brome. Ses solutés alcalins réduisent à l'ébullition les sels d'argent et de cuivre; avec le permanganate, dès la température ordinaire, il y a formation d'acide benzoïque. L'amalgame de sodium le transforme en acides α et β-dibenzyldicarboniques.

Le *nitrile* ou *dicyanostilbène*, $C^{32}H^{10}Az^{2}$, en atomes :

$$C^{16}H^{10}Az^{2} = \begin{matrix} C^{6}H^{5}.C.CAz \\ \| \\ C^{6}H^{5}.C.CAz, \end{matrix}$$

a été obtenu synthétiquement par Reimer en faisant arriver lentement 27 parties de brome dans un ballon contenant 20 parties de cyanure de benzyle chauffé au bain d'huile à 160 degrés. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique et surtout le chloroforme. Il fond à 158 degrés. Chauffé avec son poids de potasse alcoolique, il laisse dégager son azote à l'état d'ammoniaque; en évaporant, reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique, il reste de l'anhydride diphénylmaléique. Il se forme en même temps de l'acide benzoïque, sans doute d'après les équations suivantes :

$$C^{32}H^{10}Az^{2} + 2KHO^{2} = 2C^{2}AzK + C^{28}H^{12}O^{4}.$$
$$C^{28}H^{12}O^{4} + KHO^{2} = C^{14}H^{5}KO^{4} + C^{14}H^{8}O^{2}.$$

Acide dinitrostilbène-carbonique.

Équiv... $C^{32}H^{10}(AzO^{4})^{2}O^{8}$.
Atom... $C^{16}H^{10}(AzO^{2})^{2}O^{4} = [C^{6}H^{4}(AzO^{2}).C.CO^{2}H]^{2}$.

L'anhydride ci-dessus se dissout aisément à froid dans l'acide azotique fumant pour se transformer en un dérivé dinitré, jaunâtre, commençant à se ramollir vers 73 degrés. Le chloroforme le dissout et l'abandonne sous forme d'un vernis, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, davantage dans l'acide acétique, très soluble dans le chloroforme et les alcalis. Le permanganate de potassium le transforme en acide p-nitrobenzoïque. Avec l'eau de baryte, il donne un sel barytique, à peine soluble dans l'eau. Le chlorure stanneux le réduit et le change en acide diamidodibenzyl-dicarbonique, corps fusible à 280 degrés, insoluble dans les dissolvants, excepté les alcalis et les acides énergiques (Reimer).

2° ACIDE DIPHÉNYLFUMARIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^8 = C^8H^2(C^{12}H^5)^2O^8$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^4 = (C^6H^5)^2.C^2.(CO^2H)^2$.

L'éther éthylique correspondant se forme, en même temps que l'éther diphénylmaléique, lorsqu'on attaque par le sodium l'éther phénylbromacétique, dissous dans l'éther anhydre (Rügheimer). La réaction se fait à froid avec dégagement de gaz ; débarrassé du bromure de sodium, du sodium en excès et de l'éther, le produit de la réaction est saponifié au bain-marie par une solution concentrée de potasse. Il se fait un sel de potassium, soluble dans l'eau, qu'on décolore par le noir animal, et dont l'acide chlorhydrique sépare de l'anhydride stilbène-dicarbonique, sous forme d'une huile qui se fond rapidement en une masse cristallisable dans l'alcool. L'acide diphénylfumarique reste dans les eaux mères alcooliques : on le précipite par l'eau, on l'épuise par la benzine et on le fait cristalliser dans l'acide acétique.

L'acide diphénylfumarique se présente sous forme de cristaux compacts, incolores, fondant vers 260 degrés.

Sous l'influence de la chaleur, il se comporte comme l'acide fumarique : il perd de l'eau et se transforme en anhydride diphénylmaléique (Rügheimer).

3° ACIDE STILBÈNE-DI-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^8$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^4 = CO^2H.C^6H^4.CH : CH.C^6H^4.CO^2H$.

On chauffe, vers 215 degrés, 1 partie d'acide hydrodiphtalyllactonique avec 3 parties de cyanure de potassium. On dissout le produit de la réaction dans l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique (Hasselbach).

Il cristallise dans l'acide acétique ordinaire en aiguilles microscopiques, fusibles vers 264 degrés; mais, déjà, au-dessus de 250 degrés, il éprouve une liquéfaction partielle, en reproduisant en partie son générateur.

Il est très soluble à froid dans l'acide acétique à 25 degrés. Vers 160 degrés, l'acide iodhydrique le réduit et le transforme en acide dibenzyl-di-o-carbonique, $C^{32}H^{14}O^8$.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{10}Ag^2O^8$, est en flocons blancs, insolubles.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{32}H^{12}O^8)$, en atomes :

$$C^{20}H^{20}O^4 = C^{16}H^{10}O^4(C^2H^5)^2,$$

se prépare au moyen du sel précédent et de l'éther iodhydrique. Il cristallise en petites aiguilles, fusibles à 79-80 degrés, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

III

ACIDES $C^{34}H^{14}O^{8}$.

Aucun acide bibasique à fonction simple ne répond à cette formule. On ne connaît que l'*acide oxyisopropyldiphénylène-acétone-carbonique*, qui est un acide monobasique à fonction mixte.

IV

ACIDES $C^{36}H^{16}O^{8}$.

A cette formule répondent :

1° L'*acide diphénacylacétique*, qui est un acide acétonique et monobasique ;
L'*acide isatropique* (voy. *Acide atropique*).

V

ACIDES $C^{40}H^{20}O^{8}$.

Voyez *Acides* $C^{2n}H^{2n-10}O^{4}$.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{8}$.

Hasselbach. — Acide stilbène-diorthocarbonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXLIII, 258.
Reimer. — Action du brome sur le cyanure de benzyle: acides diphénylmaléique et diphénylfumarique. *Soc. chim.*, XXXV, 451; XXXVII, 156.
Rügheimer. — Sur les acides diphénylfumarique et diphénylmaléique. *Soc. chim.*, XXXIX, 69.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^8$.

La plupart des acides qui répondent à cette formule sont des acides à fonction mixte : acides β et γ-anthraquinoncarboniques, phénanthrenquinoncarbonique, méthylanthraquinoncarbonique, etc. Il faut en excepter les suivants, qui sont nettement bibasiques.

I. — Acides anthracendicarboniques.

Équiv... $C^{32}H^{10}O^8$.
Atom... $C^{16}H^{10}O^4$.

1° *Acide d'Elbs et Enrich* (2.3) :

$$\left[C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH.C : CH.C.CO^2H \\ \vert \quad \vert \qquad\quad \Vert \\ CH.C : CH.C.CO^2H \end{array} \right. \right].$$

Chauffé avec de l'ammoniaque et de la poudre de zinc, l'acide anthraquinondicarbonique (2.3), dérivé du diméthylanthraquinon de Meyer, se réduit et se transforme en acide anthracendicarbonique. La solution filtrée, acidulée, laisse précipiter une poudre cristalline, d'une belle couleur verte, fusible à 345 degrés. Cet acide, à peine soluble dans l'eau, se dissout bien dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

2° *Acide d'Elbs et Günther* (1.3) :

$$\left[C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH.C : C(CO^2H).CH \\ \vert \qquad\qquad\qquad\quad \Vert \\ CH.C : C \quad - \quad CO^2H \end{array} \right. \right].$$

On prend pour point de départ l'acide m-xyloyl-o-benzoïque, que l'acide sulfurique à chaud transforme en un diméthylanthraquinon, isomérique avec celui de Meyer :

CO, 1, 2 CH^3, 3 CH^3, 4, CO

Diméthylanthraquinon de F. Meyer.

Fig. 89.

CO, CH^3, 1, 2, 3 CH^3, 4, CO

Diméthylanthraquinon d'Elbs et Günther.

Fig. 90.

L'oxydation par l'acide nitrique étendu transforme quantitativement ce corps en acide anthraquinon-dicarbonique (1.3). Dissous dans un excès d'ammoniaque, ce dernier est réduit par la poudre de zinc et transformé en acide anthracène-dicarbonique, qui se précipite par l'addition d'un acide à la liqueur.

L'acide anthracène-dicarbonique (1.3) est une poudre cristalline, à peine soluble dans l'eau, assez soluble dans les autres dissolvants. Il ne fond pas encore à 330 degrés.

II. — Acide polyporique.

Équiv... $C^{36}H^{14}O^{8}$.
Atom... $C^{18}H^{14}O^{8}$.

Il a été trouvé par Stahlschmidt, dans un champignon appartenant au genre *Polyporus;* ce champignon, qui se développe sur les chênes malades ou abattus, adhère, sous forme de demi-disque, à l'écorce de l'arbre; sa couleur, qui est jaune d'or, brunit à l'humidité. Traitée par l'ammoniaque étendue, sa pulpe se colore en beau violet, et on obtient une solution de même couleur, qui, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un précipité ocreux, constituant le nouvel acide.

Pour le préparer, on épuise d'abord le champignon par l'eau, puis on le fait digérer, pendant vingt-quatre heures, dans l'ammoniaque étendue : la solution d'un violet foncé, est-elle acidulée avec de l'acide chlorhydrique, il se précipite des flocons volumineux, qu'on lave à l'eau. Pour le purifier, on le dissout dans la potasse étendue, on ajoute à la solution une lessive froide et concentrée de potasse, qui détermine la précipitation d'un sel potassique pourpre, pulvérulent et cristallin. On lave ce sel avec de la potasse d'une densité de 1,1, puis avec de l'alcool à 70 degrés; on le fait cristalliser plusieurs fois, avant de le décomposer par l'acide chlorhydrique.

Le champignon sec fournit 43 pour 100 de son poids d'acide polyporique.

L'acide polyporique est jaune d'ocre, anhydre, complètement insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique; par contre, il est très soluble dans le chloroforme, l'alcool à 95 degrés bouillant, l'alcool amylique. Il cristallise, dans l'alcool, en tables rhombiques, douées d'un éclat bronzé, après dessiccation. Il devient très électrique par le frottement.

Il fond, un peu au-dessus de 300 degrés, en un liquide foncé, qui se sublime en tables rhombiques; mais il s'altère partiellement et répand une odeur caractéristique, qui rappelle celle de l'essence d'amandes amères.

Les alcalis le dissolvent avec une coloration pourpre. Bouilli avec de la potasse, il se transforme en *acide hydropolyporique*, $C^{36}H^{18}O^{8}$. Chauffé au rouge avec de la limaille de fer, il fournit de la benzine.

Il forme des sels bien caractérisés. Les sels alcalins et alcalino-ferreux donnent des solutions violettes. Ils sont décomposés par les acides faibles, notamment par l'acide acétique. Cependant, l'acide polyporique déplace, à l'ébullition,

l'acide acétique des acétates; sauf le sel d'ammonium, ils résistent à une température de 200 degrés.

Le *polyporate d'ammonium*, $C^{36}H^{12}(AzH^4)^2O^8 + 2H^2O^2$, se dépose de sa solution concentrée en cristaux brillants, clinorhombiques, d'un violet foncé. Il perd toute son ammoniaque par la dessiccation, plus rapidement encore à 100 degrés.

Le *sel de potassium*, $C^{36}H^{12}K^2O^8 + 2H^2O^2$, présente la forme cristalline du gypse. Il est en cristaux d'un violet pourpre foncé, ne perdant leur eau de cristallisation qu'à 120 degrés.

Le *sel sodique*, $C^{36}H^{12}Na^2O^8 + 2H^2O^2$, se prépare comme le précédent : il est, en effet, insoluble dans une lessive concentrée de soude. Il cristallise en faisceaux d'aiguilles violettes, qui ne perdent leur eau qu'à 180 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{12}Ba^2O^8 + 4H^2O^2$, est en fines aiguilles, couleur fleur de pêcher, peu solubles dans l'eau bouillante. Il perd la moitié de son eau de cristallisation à 120 degrés, le reste à 150 degrés. Maintenu longtemps à l'ébullition avec de l'eau, il perd deux molécules d'eau et se transforme en octaèdres monocliniques, tronqués, d'un bleu violacé.

Le *sel de calcium*, $C^{36}H^{12}Ca^2O^8 + 3H^2O^2$, est en aiguilles violettes, qui se transforment, à l'ébullition, en aiguilles clinorhombiques. Il perd deux molécules d'eau à 130 degrés; il est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition.

Le *sel de strontium*, $C^{36}H^{12}St^2O^8 + H^2O^2$, se prépare, comme les précédents, par double décomposition. Il est sous forme d'aiguilles groupées en étoiles.

Le *sel de magnésium*, $C^{36}H^{12}Mg^2O^8 + 3H^2O^2$, est constitué par des aiguilles violettes, tellement insolubles dans l'eau qu'on pourrait utiliser ce sel pour séparer la magnésie des alcalis.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{12}Ag^2O^8$, est anhydre, pulvérulent, insoluble dans l'eau.

L'*éther diméthylique*, $2C^2H^2(C^{36}H^{14}O^8)$, se prépare au moyen du sel précédent et de l'iodure de méthyle, à une température de 100 degrés. Il cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles jaune rouge; les cristaux, qui se déposent à froid, sont des prismes clinorhombiques, de couleur aurore, avec reflets violets. Il fond à 187 degrés et se concrète à 186 degrés.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{36}H^{14}O^8)$, cristallise dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, en longues aiguilles ou en prismes d'un jaune orangé. Il fond vers 134 degrés.

Acide diacétyl-polyporique.

Équiv... $C^{44}H^{18}O^{12} = 2C^4H^2O^2(C^{36}H^{14}O^8)$.
Atom... $C^{22}H^{18}O^6 = C^{18}H^{12}(C^2H^3O)^2O^4$.

Aiguilles brillantes, d'un jaune foncé, obtenues en chauffant, à 150-170 degrés, l'acide libre avec l'anhydride acétique. Il fond vers 205 degrés; il se dissout facilement dans un mélange d'alcool et d'acide acétique glacial (S.).

Acide dinitropolyporique.

Équiv... $C^{36}H^{12}(AzO^4)^2O^8$.
Atom... $C^{18}H^{12}(AzO^2)^2O^4$.

Il se forme au moyen de l'acide libre et de l'acide azotique concentré. Il est en cristaux fusibles à 130 degrés, fort peu solubles dans l'eau froide, davantage à chaud et dans l'alcool (S.).

Dérivés chlorés.

Acide tétrachlorhydropolyporique.

Équiv... $C^{36}H^{14}Cl^4O^8$.
Atom... $C^{18}H^{14}Cl^4O^4$.

Il prend naissance, en même temps que le composé $C^{32}H^{12}Cl^4O^4$ et une substance oléagineuse, lorsqu'on ajoute du chlorate de potassium à une solution bouillante d'acide polyporique dans l'acide chlorhydrique. En faisant bouillir avec de l'eau le produit de la réaction, l'acide tétrachlorhydropolyporique se dissout, tandis que l'acide en C^{32} reste indissous.

Il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 108 degrés, sublimables.

L'acide $C^{32}H^{12}Cl^4O^4$ cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaune d'or, fusibles à 109-110 degrés, sublimables sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant; la potasse lui enlève une partie du chlore qu'il renferme.

III. — Acide de Japp et de Streatfeild.

Équiv... $C^{36}H^{14}O^8$.
Atom... $C^{18}H^{14}O^4 = CO^2H.C^6H^4.C^6H^4.CH : C(CH : CH^2).CO^2H$.

On chauffe, avec une lessive de potasse, l'éther phénanthroxylencrotonique, $C^4H^4(C^{36}H^{12}O^6)$; la saponification a lieu, avec fixation d'une molécule d'eau, sur l'acide organique régénéré :

$$C^4H^4(C^{36}H^{12}O^6) + 2H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^{36}H^{14}O^8.$$

Il cristallise dans le phénol en fines aiguilles, fusibles à 295 degrés, à peine solubles dans les dissolvants usuels, si ce n'est dans le phénol bouillant. Lorsqu'on le chauffe entre deux verres de montre, il fournit un sublimé d'aiguilles incolores, répondant à la formule $C^{28}H^{10}O^2$, constituant un isomère du phénan-

throne. Soumis à l'influence oxydante du mélange chromique, il ne donne pas de phénanthraquinon.

Le *sel de baryum*, $C^{36}H^{12}Ba^2O^8 + 2\,H^2O^2$, est une poudre cristalline.

Le *sel d'argent*, $C^{36}H^{12}Ag^2O^8$, est un précipité cristallin, insoluble dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

Elbs et Enrich. — Acide anthracène-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLVIII, 758.

Elbs et Gunther. — Acide anthracène-dicarbonique. *Soc. chim.*, XLVII, 759.

Japp et Streatfeild. — Produit de condensation du phénanthraquinon avec l'éther acétylacétique. *Soc. chim.*, XL, 145.

Stahlschmidt. — Sur un nouvel acide organique contenu dans les champignons, l'acide polyporique. *Soc. chim.*, XXX, 36.

CHAPITRE VIII

ACIDES BIBASIQUES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^8$.

I. — Acide pyrendicarbonique.

Équiv... $C^{36}H^{10}O^8$.
Atom... $C^{18}H^{10}O^4 = C^{16}H^8(CO^2H)^2$.

Le nitrile correspondant, $C^{32}H^8(C^2Az)^2$, se forme, en petite quantité, dans la distillation du pyrène-disulfonate de potassium avec du cyanure jaune de potassium : il passe dans le récipient un liquide qui ne tarde pas à cristalliser, formé de pyrène, cyanopyrène et dicyanopyrène. On sépare ces trois corps les uns des autres par des cristallisations dans la benzine et l'éther de pétrole (Goldschmidt, Wegscheider).

Le nitrile ou dicyanopyrène est une poudre jaune, granuleuse, fondant au-dessus de 300 degrés, donnant, avec la plupart des dissolvants, des solutés présentant une fluorescence verte très marquée. La potasse caustique bouillante ne l'attaque qu'avec lenteur; fondu avec la potasse et un peu d'eau, il fournit un acide dicarbonique, qui n'entre en fusion qu'au delà de 300 degrés, dont les *sels de baryum* et *de calcium* sont assez solubles dans l'eau (G. et W.).

II. — Acide de Lossen.

Équiv... $C^{40}H^{14}O^8$.
Atom... $C^{20}H^{14}O^4$.

Acide encore mal connu, qui prend naissance, en même temps que le dinaphtyle, $C^{40}H^{14}$, lorsqu'on attaque à chaud la naphtaline par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. On épuise par la potasse le produit de la réaction et on précipite la liqueur brune par un acide. Le précipité floconneux est repris par la potasse et précipité par l'acétate de plomb; on décompose le sel par l'hydrogène sulfuré, on épuise par l'alcool bouillant; on évapore et on reprend par l'éther. Ce dernier, à l'évaporation, laisse une masse

résineuse, cassante, peu colorée, incristallisable, donnant, avec les alcalis, des sels très solubles et incristallisables. Sa solution alcaline ou alcoolique donne, avec les solutions métalliques, des précipités colorés, amorphes, floconneux.

L'acide libre fond à 110 degrés et se décompose à une température plus élevée.

Les *combinaisons plombiques* $C^{40}H^{14}Pb^{3}O^{8}$ et $C^{40}H^{12}Pb^{2}O^{8}$ s'obtiennent avec l'acétate neutre de plomb ou avec ce sel en présence de l'acide acétique.

Le *sel d'argent*, $C^{40}H^{12}Ag^{2}O^{8}$, se prépare en ajoutant du nitrate d'argent dans une dissolution alcoolique de l'acide.

III. — Acide triphénylméthandicarbonique.

Équiv... $C^{42}H^{16}O^{8}$.
Atom... $C^{21}H^{16}O^{4} = (C^{6}H^{5})^{2}.CH.C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}$.

On l'obtient en réduisant par la poudre de zinc, en solution alcaline, l'anhydride de l'acide oxytriphénylméthane-dicarbonique, $C^{42}H^{16}O^{5}$. A l'ébullition, il y a fixation d'hydrogène :

$$C^{42}H^{14}O^{8} + H^{2} = C^{42}H^{16}O^{8}.$$

Il cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles, fusibles à 278-280 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Distillé avec les alcalis, il se dédouble en acide carbonique et triphénylméthane. Les oxydants, la solution permanganique, par exemple, le ramènent à l'état d'acide triphénylméthane-anhydrocarbonique. Il se dissout en jaune verdâtre dans l'acide sulfurique concentré; à chaud, le soluté passe successivement au vert-émeraude, au bleu-indigo, au violet; finalement, il prend une couleur pourpre. Une addition d'eau précipite alors des flocons bruns (Hémilian).

La plupart de ses sels sont solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*, $C^{42}H^{14}Ba^{2}O^{8} + 5H^{2}O^{2}$, qui est en fines aiguilles soyeuses, perd son eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{42}H^{14}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité amorphe, à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool (H.).

Acide triphénylméthanedicarbonique.

$(CO^{2}H : CO^{2}H : CH = 1.3.4)$.

Un acide isomérique avec le précédent a été préparé, par Hémilian, en faisant bouillir, avec de la poudre de zinc et une lessive de soude, l'anhydride de l'acide triphénylcarbinoldicarbonique $(CO^{2}H : CO^{2}H : OH = 1.3.4)$.

Il cristallise, dans l'alcool dilué, en fines aiguilles brillantes, fusibles à

278 degrés, partiellement sublimables. Chauffé au rouge avec de l'hydrate de baryte, il donne de l'acide carbonique et du triphénylméthane. Les oxydants reproduisent son générateur $C^{42}H^{14}O^{8}$ (Hémilian).

Le *sel de calcium*, $C^{42}H^{14}Ca^{2}O^{8} + 2H^{2}O^{2}$, se présente sous forme d'une masse pulvérulente, composée d'aiguilles microscopiques.

Le *sel d'argent*, $C^{42}H^{14}Ag^{2}O^{8}$, est un précipité caséeux, insoluble dans l'eau et dans l'alcool (H.).

IV. — Acide de Symons et Zincke.

Équiv... $C^{44}H^{18}O^{8}$.
Atom... $C^{22}H^{18}O^{4} = C^{6}H^{4}\left(CH\left\langle\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\CO^{2}H\end{matrix}\right.\right)^{2}$.

Il se forme, en petite quantité, à côté de l'acide diphénylacétique, $C^{28}H^{12}O^{4}$, lorsqu'on chauffe l'acide phénylbromacétique, $C^{16}H^{7}BrO^{3}$, avec de la benzine et de la poudre de zinc :

$$2C^{16}H^{7}BrO^{8} + C^{12}H^{6} = 2HBr + C^{44}H^{18}O^{8}.$$

On enlève les acides par de la baryte, et on fait bouillir les sels barytiques avec de l'alcool : celui de l'acide cherché reste à l'état insoluble.

L'acide libre, difficile à obtenir à l'état de pureté, se sépare de ses sels sous forme de gouttelettes huileuses, jaunes, qui se prennent bientôt en une masse fusible vers 110 degrés.

V. — Acide triphénylméthylmalonique.

Équiv... $C^{44}H^{18}O^{8}$.
Atom... $C^{22}H^{18}O^{4} = C(C^{6}H^{5})^{3}.CH(CO^{2}H)^{2}$.

On connaît seulement l'*éther diéthylique*, $2C^{4}H^{4}(C^{44}H^{18}O^{8})$, qu'on prépare en traitant au réfrigérant ascendant l'éther sodomalonique, en suspension dans l'éther absolu, par une solution éthérée de bromure de triphénylméthane, $C^{38}H^{15}Br$. La réaction, qui commence d'elle-même, est ensuite chauffée graduellement, à l'ébullition, jusqu'à neutralisation au papier de tournesol. On sépare le bromure de sodium, on évapore, on reprend le résidu par l'alcool absolu; ce dernier abandonne des cristaux qu'on purifie, par cristallisation, dans l'alcool absolu bouillant. Bref, on obtient de petits prismes brillants, fusibles à 133 degrés, peu solubles dans l'alcool froid, davantage dans l'éther. La réaction qui leur donne naissance est la suivante :

$$2C^{4}H^{4}(C^{6}H^{3}NaO^{8}) + C^{38}H^{14}Br = NaBr + 2C^{4}H^{4}(C^{44}H^{18}O^{8}).$$

Lorsqu'on saponifie cet éther par la potasse alcoolique, en vue d'obtenir

l'acide libre, on obtient seulement des cristaux prismatiques, incolores, fusibles à 177 degrés, constituant l'*acide β-triphénylpropionique*, $C^{42}H^{18}O^4$: on n'obtient pas d'acide malonique substitué, tous les essais tentés dans cette direction étant restés infructueux. La réaction a toujours lieu d'après l'équation suivante :

$$2C^4H^4(C^{44}H^{18}O^8) + 3KHO^2 = C^2K^2O^8 + 2C^4H^6O^2 + C^{42}H^{18}O^4.$$

VI. — Acide dibenzyl-o-homophtalide.

Équiv... $C^{46}H^{20}O^8$.
Atom... $C^{23}H^{20}O^4 = CO^2H.C^6H^4C(CH^2.C^6H^5)^2.CO^2H$.

L'acide libre n'est pas connu. Pulvermacher a préparé les deux dérivés suivants :

1° *Dibenzylhomophtalimide.*

Équiv... $C^{46}H^{19}AzO^8$.
Atom... $C^{23}H^{19}AzO^4 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(C^7H^7)^2\\CO.AzH\end{matrix}\right\rangle CO$.

On dissout 1,8 de sodium dans 50 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 6 parties d'homophtalimide pour 9,5 de chlorure de benzyle, 60 centimètres cubes d'eau et autant d'alcool; on fait bouillir le mélange pendant une demi-heure.

L'imide cristallise dans l'alcool en lamelles jaunâtres, fusibles à 174 degrés, insolubles dans les carbonates alcalins. Chauffé vers 240 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il fournit un anhydre fusible à 191 degrés.

2° *Tribenzylhomophtalimide.*

Équiv... $C^{60}H^{25}AzO^4$.
Atom... $C^{30}H^{25}AzO^4 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(C^7H^7)^2\\CO.Az(C^7H^7)\end{matrix}\right\rangle CO$.

On fait bouillir l'homophtalbenzylimide avec une solution alcoolique de chlorure de benzyle.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes, fusibles à 109 degrés (P.).

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-28}O^8$.

Appartiennent à cette formule :

1° L'*acide dibenzoylbenzoïque*, $C^{42}H^{14}O^8$, qui est un acide mixte, monobasique (Zincke et Weber) ;

2° L'*acide hydrophtalaconcarbonique* de Gabriel, également monobasique.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-32}O^{8}$.

Il n'y a que l'acide phtalaconcarbonique, $C^{44}H^{12}O^{8}$, répondant à cette formule, mais il est monobasique (Gabriel).

BIBLIOGRAPHIE

Goldschmidt et Wegschreider. — Dérivés du pyrène : acide pyrène-dicarbonique. *Monatshefte für Chemie*, IV, 255; *Soc. chim.*, XL, 240.
Hémilian. — Sur le diphénylparaxylylméthane et ses produits d'oxydation. *Soc. chim.*, XLII, 411; *Deuts. chem. Gesell.*, XIX, 3008.
Henderson. — Action du bromure de triméthylméthane sur le sodomalonate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLIX, 721.
Lossen. — Acide dérivé de la naphtaline. *Soc. chim.*, VIII, 343.
Pulvermacher. — Dérivés de l'homo-o-phtalimide. *Soc. chim.*, XLIX, 366.
Symons et Zincke. — Acides diphénylacétique et benzylique. *Soc. chim.*, XXI, 135

ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE

GÉNÉRALITÉS. — CLASSIFICATION.

A tout acide tribasique normal, $C^{2n}H^{2p+2}O^6$, ou :

$$C^{2n}H^{2p-4}(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2),$$

doit répondre un acide tribasique à fonction simple, $C^{2n}H^{2p-4}O^{12}$, ou :

$$C^{2n}H^{2p-4}(O^4)(O^4)(O^4).$$

On exprime la même chose, dans la théorie atomique, en admettant trois carboxyles (CO^2H), tout l'oxygène étant lié sous cette forme au carbone.

Un acide tribasique forme :

1° *Trois séries de sels normaux :* sels neutres tribasiques, sels monoacides bibasiques, sels biacides monobasiques.

Soit l'acide carballylique, $C^{12}H^8O^{12}$. Il sera susceptible d'engendrer les sels suivants :

1° $C^{12}H^5M^3O^{12}$;
2° $C^{12}H^6M^2O^{12}$;
3° $C^{12}H^7MO^{12}$;

2° *Trois séries d'éthers, de chlorure acides, d'amides,* etc. ;

3° Il peut perdre une, deux, trois molécules d'acide carbonique pour engendrer :

Un acide bibasique :

$$C^{2n}H^{2p}O^{12} = C^2O^4 + C^{2n-2}H^{2p}O^8,$$

Un acide monobasique :

$$C^{2n}H^{2p}O^{12} = 2C^2O^4 + C^{2n-4}H^{2p}O^4;$$

Un carbure d'hydrogène :

$$C^{2n}H^{2p}O^{12} = 3C^2O^4 + C^{2n-6}H^{2p}.$$

D'une manière générale, un acide tribasique reproduit une, deux, trois fois, toutes les réactions d'un acide monobasique, prises une à une, deux à deux, trois à trois, réactions qu'on peut représenter par l'algorithme suivant:

$$(A + B - C) + (A' + B' - C') + (A'' + B'' - C'').$$

La formation de ces acides peut être réalisée, en thèse générale, par les mêmes méthodes que celles qui s'appliquent à la préparation des acides monobasiques et bibasiques, Toutefois, le nombre de ces acides, étudiés jusqu'ici, est encore peu considérable. On peut les ranger en deux sections, suivant qu'ils appartiennent à la série grasse ou à la série aromatique.

A la première série appartiennent les acides suivants:

Acide méthényltricarbonique......................	$C^8H^4O^{12}$
— éthényltricarbonique.........................	$C^{10}H^6O^{12}$
— tricarballylique (1 isomère).................	$C^{12}H^8O^{12}$
— bohéique.................................	$C^{14}H^{10}O^{12}$
— propyléthényltricarbonique (2 isomères).......	$C^{16}H^{12}O^{12}$
— subérocarbonique (2 isomères)..............	$C^{18}H^{14}O^{12}$
. . . .	. . . .
Acide aconitique (5 isomères).....................	$C^{12}H^6O^{12}$
— éthylidène-éthényltricarbonique.............	$C^{14}H^8O^{12}$
— allyl-éthényltricarbonique..................	$C^{16}H^{10}O^{12}$

Dans la série aromatique viennent se ranger:

Acide trimésique (2 isomères)....................	$C^{18}H^{10}O^{12}$
— isophtalacétique..........................	$C^{20}H^8O^{12}$
— phénylcarboxysuccinique (1 isomère)..........	$C^{22}H^{10}O^{12}$
— carbophénylglutarique......................	$C^{24}H^{12}O^{12}$
. . . .	. . . .
Acide diphényltricarbonique......................	$C^{30}H^{12}O^{12}$
— diphénylméthane-tricarbonique...............	$C^{32}H^{12}O^{12}$
— diphényléthane-tricarbonique................	$C^{34}H^{14}O^{12}$
. . . .	. . . .
Acide phénényltribenzoïque.......................	$C^{54}H^{18}O^{12}$

CHAPITRE PREMIER

ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE

(SÉRIE GRASSE)

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{12}$.

I

ACIDES $C^8H^4O^{12}$.

ACIDE MÉTHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^8H^4O^{12} = C^8H^4(O^4)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^4H^4O^6 = CH(CO^2H)^3$.

Syn. — *Acide formyltricarbonique.*

D'après Pfankuch, lorsqu'on fait réagir en tubes scellés le chloroforme sur le cyanure de potassium, vers 120-130 degrés, il y a production de cyanoforme, $C^2H\ (Cy^3)$, corps que la soude caustique ou l'acide chlorhydrique saponifie au bain-marie :

$$C^2H(C^2Az)^2 + 6\,H^2O^2 = 3\,AzH^3 + C^8H^4O^{12}.$$

On obtiendrait ainsi un corps très acide se combinant aux bases pour donner des sels cristallisés. La solution aqueuse de concentration moyenne, traitée par la soude, abandonnerait immédiatement un *sel neutre de sodium* en lamelles brillantes, ayant pour formule :

$$C^8HNa^3O^{12}\ \text{(à 100 degrés)}.$$

Le *sel de baryum* serait en petits cristaux, à peine solubles dans l'eau, tandis que le *sel d'argent*, $C^8HAg^3O^{12}$, serait un précipité amorphe.

Les indications ci-dessus, quoique très précises, paraissent néanmoins douteuses ; car Claus et Broglie n'ont pu reproduire le cyanoforme, et Kolbe luimême a émis des doutes sur les expériences de son préparateur.

On connaît cependant un dérivé de l'acide méthényltricarbonique, l'*éther triéthylique*, $3\,C^4H^4(C^8H^4O^{12})$, en atomes :

$$C^{10}H^{16}O^6 = C^4H^6O^6(C^2H^5)^3.$$

Il a été préparé par Conrad et Guthzeit en faisant réagir l'éther chloroxycarbonique sur l'éther diéthylique de l'acide malonique sodé :

$$C^4H^4(C^2HO^4Cl) + 2\,C^4H^4(C^6H^3NaO^8) = NaCl + 3\,C^4H^4(C^8H^4O^{12}).$$

Cet éther, qui cristallise en aiguilles ou en prismes, fond à 29 degrés et bout à 253 degrés ; sa densité à 19 degrés est de 1,10.

Lorsqu'on cherche à le saponifier, il ne fournit que des produits de décomposition de l'acide, c'est-à-dire de l'acide carbonique et de l'acide malonique :

$$C^8H^4O^{12} = C^2O^4 + C^6H^4O^8.$$

D'après Claisen et Zedel, l'éther méthényltricarbonique de Conrad et Guthzeit correspond, d'après sa densité de vapeurs, non pas à la formule $C^{20}H^{16}O^{12}$, mais à la formule d'un éther méthane-carbonique :

$$C^{26}H^{20}O^{16} = 4\,C^4H^4(C^{10}H^4O^{16}).$$
$$C^{13}H^{20}O^8 = C(CO^2.C^2H^5)^4.$$

Ce sujet réclame de nouvelles recherches.

II

ACIDES $C^{10}H^6O^{12}$.

ACIDE ÉTHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{10}H^6O^{12} = C^{10}H^6(O^4)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^5H^6O^6 = (CO^2H)^2.CH.CH^2.CO^2H$.

Syn. — *Acide glycolmalonique, Acide vinyltricarbonique.*

Il a été préparé pour la première fois en 1877 par Orlovsky en prenant pour point de départ l'éther diéthylique de l'acide succinique monobromé, qu'on transforme en cyanure correspondant au moyen d'une solution alcoolique de cyanure de potassium. La saponification par un alcali fournit l'acide à l'état de sel :

$$C^8H^5(C^2Az)O^8 + 3\,KHO^2 = AzH^3 + H^2O^2 + C^{10}H^3K^3O^{12}.$$

Il a encore été obtenu :

1° Par Conrad et Bischoff en décomposant par la potasse l'éther acétylentétracarbonique :

$$4\,C^4H^4(C^{12}H^6O^{16}) + 5\,KHO^2 = 4\,C^4H^6O^2 + C^2K^2O^6 + C^{10}H^6O^{12} ;$$

2° Par Conrad et Full, à l'état d'éther triéthylique, en faisant réagir l'éther chloracétique sur l'éther malonique monosodé :

$$2C^4H^4(C^6H^3NaO^8) + C^4H^4(C^4H^3ClO^4) = NaCl + 3C^4H^4(C^{10}H^6O^{12});$$

3° Par Haller et Barthe, également à l'état d'éther, en abandonnant une solution de cyanosuccinate d'éthyle dans l'alcool absolu, saturé d'acide chlorhydrique. Lorsqu'il ne se dépose plus de sel ammoniac, on évapore, on lave le résidu avec une solution de carbonate sodique; on reprend par l'éther, on évapore et on distille sous pression réduite l'éther triéthylique, desséché au préalable sur le chlorure de calcium ;

4° Par Wislicenus, en saponifiant par la potasse aqueuse l'*acide benzylcarboéthényltricarbonique*, $C^{26}H^{10}O^{14}$, corps qui se dédouble dans ces conditions en acides phtalique et éthényltricarbonique :

$$C^{16}H^{10}O^{18} + H^2O^2 = C^{16}H^6O^8 + C^{10}H^6O^{12}.$$

L'acide éthényltricarbonique cristallise en prismes, fusibles à 159 degrés (F.), mais en donnant partiellement de l'acide carbonique et de l'acide succinique :

$$C^{10}H^6O^{12} = C^2O^4 + C^8H^6O^8.$$

Il est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fort peu dans la benzine, même à chaud, à peine dans l'eau.

Le *sel de potassium*, $C^{10}H^3K^3O^{12}$, cristallise en tablettes, qui appartiennent au système rhombique.

Le *sel de calcium*, $C^{10}H^3Ca^3O^{12}$, est fort peu soluble, à chaud aussi bien qu'à froid.

Le *sel de zinc*, $C^{10}H^3Zn^3O^{12}$, est une masse cristalline qui n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^3Ag^3O^{12}$, est sous forme d'un précipité amorphe.

L'*éther triéthylique*, $3C^4H^4(C^{10}H^6O^{12})$, en atomes :

$$C^{11}H^{18}O^6 = C^5H^3O^6(C^2H^5)^3,$$

se prépare en dissolvant 6,9 de sodium dans l'alcool absolu, ajoutant 48 parties d'éther malonique et 37 parties d'éther cyanacétique (B.).

C'est un liquide bouillant à 278 degrés, sa densité est de 1,089 à 10 degrés. Traité par un courant de chlore, il engendre un produit monosubstitué, ayant pour formule $C^{22}H^{17}ClO^{12}$, en atomes :

$$C^{11}H^{17}ClO^6 = (CO^2.C^2H^5)^2.CCl.CH^2.CO^2C^2H^5.$$

Chauffé avec une solution concentrée de potasse caustique, cet éther se dédouble exactement en alcool, acide carbonique et acide fumarique :

$$C^{22}H^{17}ClO^{12} + 3H^2O^2 = 3C^4H^6O^2 + HCl + C^2O^4 + C^8H^4O^8.$$

III

ACIDES $C^{12}H^{8}O^{12}$.

1° ACIDE TRICARBALLYLIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{8}H^{12} = C^{12}H^{8}(O^{4})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{6}H^{8}O^{6} = CO^{2}H.CH(CH^{2}.CO^{2}H)^{2}$.

SYN. — *Acide carballylique.*

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il a été découvert en 1862 par Maxwell Simpson, qui l'a obtenu synthétiquement au moyen du cyanure d'allyle :

$$C^{6}H^{5}(C^{2}Az)^{3} + 3\,KHO^{2} = 3\,AzH^{3} + C^{12}H^{5}K^{3}O^{12} + 3\,H^{2}O^{2}.$$

Lippmann l'a rencontré accidentellement, à l'état de sel calcique, dans les appareils à évaporation du jus de betteraves ; Wichelhaus a reconnu qu'il est identique avec un acide autrefois signalé par Dessaignes dans l'hydrogénation de l'acide aconitique.

Il prend encore naissance :

1° Lorsqu'on fait réagir à chaud sur l'α-épidichlorhydrine (dichloroglycide), $C^{6}H^{4}Cl^{2}$, une solution alcoolique de cyanure de potasse et qu'on saponifie le produit de la réaction par un alcali. Il se forme en même temps de l'acide oxycrotonique provenant d'un cyanochloroglycide, qui résulte lui-même du cyanure de potassium sur le dichloroglycide (Claus et Kölver);

2° Lorsqu'on attaque, dans les mêmes conditions, l'éther β-chloro-α-crotonique (Claus), ou l'éther β-chloro-β-crotonique (Claus et Lischke). Cette réaction ne peut s'expliquer qu'en admettant qu'une molécule d'acide cyanhydrique vienne s'ajouter à la molécule chlorocrotonique. En abandonnant pendant un mois et demi un mélange formé d'une molécule d'éther et de deux molécules de cyanure de potassium, la saponification par la potasse fournit un mélange de deux acides fusibles vers 160 degrés, séparables par précipitation fractionnée ou par cristallisation, les acides carballylique et itaconique (Cl. et L.) ;

3° Dans l'oxydation de l'acide gallique, en solution chlorhydrique, au moyen du chlorate de potassium : l'acide carballylique se rencontre dans les eaux mères qui restent après la séparation de l'acide isotrichloroglycérique (Schreder);

4° Lorsqu'on fait réagir l'acétosuccinate d'éthyle sodé sur l'éther chloracétique et qu'on saponifie le produit de la réaction par la potasse ou par la baryte (Miehle):

$$C^{16}H^{10}O^{14} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{12}O^{8}O^{12} ;$$

5° En chauffant vers 150 degrés l'acide isoallylène-tétracarbonique, lequel perd une molécule d'acide carbonique (Bischoff) :

$$C^{14}H^8O^{16} = C^2O^4 + C^{12}H^8O^{12};$$

6° Dans l'oxydation par l'acide nitrique de l'acide diallylacétique, $C^4H^2(C^6H^5)^2O^4$ (Wolff) :

$$C^{16}H^{12}O^4 + 10O^2 = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{12}H^8O^{12};$$

7° Lorsqu'on réduit l'acide citrazinique par le zinc et l'acide chlorhydrique (Behrmann et Hofmann) :

$$C^{12}H^5AzO^8 + H^2 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{12}H^8O^{12}.$$

Pour préparer l'acide carballylique, on peut prendre pour point de départ le cyanure de glycéryle ou l'acide aconitique.

Dans le premier cas, on chauffe au bain-marie, avec de l'alcool, une molécule de tribromure d'allyle et trois molécules de cyanure de potassium, jusqu'à ce que tout le bromure soit converti en cyanure ; on saponifie le produit de la réaction avec de la potasse, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque ; on évapore l'alcool et on traite le résidu par l'acide azotique pour détruire une matière goudronneuse ; on évapore à siccité, à basse température, et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool ; on le reprend par l'ammoniaque étendue, on le précipite par l'azotate d'argent et on décompose le sel argentique par l'hydrogène sulfuré ; bref, on achève la purification par des cristallisations dans l'eau (M. S.). Ce procédé est long ; on peut le modifier avantageusement en opérant la saponification avec l'acide chlorhydrique, comme pour l'acide malonique (Bourgoin).

Dans le second cas, on fait agir l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'acide aconitique, on précipite par l'acétate de plomb. L'acide est régénéré par l'hydrogène sulfuré, transformé en sel d'argent, qu'on décompose à son tour de la même manière. On termine par des cristallisations dans l'eau et dans l'éther.

PROPRIÉTÉS.

L'acide carballylique cristallise en prismes groupés, appartenant au système rhombique (S.). Il fond à 157 degrés (W.), à 158 degrés (S.), à 166 degrés (Lippmann) ; sa saveur est acide, désagréable. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, un peu moins dans l'éther. 100 parties d'eau à 14 degrés en dissolvent 40,5 parties (Dessaignes). La solution aqueuse précipite abondamment par le sous-acétate de plomb et le précipité plombique est soluble dans l'acide acétique.

Les sels neutres solubles donnent un précipité rouge brun avec le perchlorure de fer, mais on n'obtient rien avec les chlorures de baryum et de calcium, à moins d'ajouter de l'alcool aux solutés.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, l'acide carballylique se décompose, caractère qui le distingue de l'acide succinique, dont il se rapproche par ses réactions (M. S.).

Les *sels acides de potassium*, $C^{12}H^7KO^{12}$, $C^{12}H^6K^2O^{12}$ (à 100 degrés), sont très solubles (Claus). Simpson a indiqué un sel sodique ayant pour formule :

$$C^{12}H^6Na^2O^{12} + 2\,H^2O^2.$$

Le *sel de calcium*, $C^{12}H^5Ca^3O^{12} + 4\,H^2O^2$, est une poudre amorphe, peu soluble dans l'eau (S.).

Le *sel acide de baryum*, $C^{12}H^6Ba^2O^{12}$, est un produit sirupeux, que l'alcool précipite en flocons blancs (C.).

Le *sel neutre*, $C^{12}H^5Ba^3O^{12} + 3\,H^2O^2$, est une poudre fort peu soluble (Hlasiwetz).

Le *sel de plomb*, $C^{12}H^5Pb^3O^{12}$ (à 100 degrés), se prépare par double décomposition. Précipité pulvérulent, anhydre à 100 degrés.

Les *sels ferriques* sont gélatineux.

Acide bromotricarballylique.

Équiv... $C^{12}H^7BrO^{12}$.
Atom ... $C^6H^7BrO^6$.

Obtenu par Sabanejew en chauffant à 100 degrés l'acide aconitique avec une solution aqueuse d'acide bromhydrique saturé à zéro.

Il cristallise dans l'éther en fins cristaux.

2° ACIDE MÉTHYLÉTHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^{12} = C^{12}H^8(O^4)^3$.
Atom... $C^6H^8O^6 = (CO^2H)^2.C(CH^3).CH^3.CO^2H$.

L'*éther méthylcyanosuccinique*, $2\,C^4H^4[C^8H^4(C^2H^3)(C^2Az)O^8]$, en atomes :

$$CH^3.C\begin{cases}CAz\\CO^2.C^2H^5\end{cases}\quad \text{avec } C\,|\,CH^2.CO^2.C^2H^5,$$

est le mononitrile de l'éther méthyléthényltricarbonique de Bischoff (1). Il a été obtenu par Barthe de la manière suivante (2) : à 29 grammes d'éther cyanosuccinique, on ajoute 2gr,3 de sodium dissous dans 30 grammes d'alcool méthylique ; on chauffe le soluté au bain-marie, dans un ballon muni d'un

(1) Bischoff, *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXIV, 53.
(2) Barthe, *Synthèses opérées à l'aide de l'éther cyanosuccinique. Soc. chim.*, I, 302 [1869].

réfrigérant ascendant avec 15 grammes d'iodure de méthyle. Lorsque le liquide est devenu neutre au papier de tournesol, ce qui exige environ dix heures, on chasse l'alcool méthylique, on ajoute de l'eau au résidu, puis on agite avec de l'éther qu'on abandonne sur du chlorure de calcium. En distillant le produit, débarrassé d'éther, il passe dans le vide des produits colorés, provenant de l'iodure méthylique ; à 183-186 degrés, sous une pression de 35 millimètres, on recueille un liquide huileux, incolore, qui est l'éther méthylcyanosuccinique :

$$2\,C^4H^4[C^8H^4Na(C^2Az)O^8] + C^2H^3I = NaI + 2\,C^4H^4[C^{10}H^7(C^2Az)O^8].$$

3° ACIDE PROPÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{12}H^8O^{12}$.
Atom... $C^6H^8O^6 = CO^2H.CH(CH^3).CH(CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide β-méthyléthényltricarbonique.*

On obtient l'éther correspondant lorsqu'on fait réagir le monosodomalonate diéthylique sur l'α-bromopropionate d'éthyle.

L'acide libre est une masse cristalline, qui fond à 146 degrés, en donnant de l'acide carbonique et de l'acide pyrotartrique :

$$C^{12}H^8O^{12} = C^2O^4 = C^{10}H^8O^8.$$

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Traité par l'eau bromée, il se décompose en acide carbonique, acide bromopyrotartrique et acide α-bromocrotonique, fusible à 107-109 degrés.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^6Ba^2O^{12}$ (à 100 degrés), est une masse volumineuse, peu soluble (Bischoff).

L'*éther méthyldiéthylique*, $[C^2H^2\,2\,C^4H^4(C^{12}H^8O^{12})]$, en atomes :

$$C^{11}H^{18}O^6 = C^2H^5O.CO.CH(CO^2C^2H^5).CH(CH^3).CO^2.CH^3,$$

a été préparé par Bischoff en attaquant l'éther diéthylmalonique sodé par l'éther méthylique de l'acide α-chloropropionique.

Liquide bouillant à 267-268 degrés, ayant pour densité 1,079 à 15 degrés.

L'*éther triéthylique*, $3\,C^4H^4(C^{12}H^8O^{12})$, en atomes :

$$C^{12}H^{20}O^6 = C^6H^5O^6(C^2H^5)^3,$$

est un liquide huileux, incolore, ayant pour densité 1,092 à 15 degrés, bouillant sans décomposition à 178-180 degrés sous une pression de 20 millimètres, et vers 270 degrés sous la pression atmosphérique. Traité par une lessive concentrée de potasse, il se dédouble en alcool, acide carbonique et acide pyrotartrique.

IV

ACIDES $C^{14}H^{10}O^{12}$.

1° ACIDE ÉTHYLÉTHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{12} = C^{10}H^{5}(C^{4}H^{5})O^{12}$.
Atom... $C^{7}H^{10}O^{6} = (CO^{2}H)^{2}.C(C^{2}H^{5}).CH^{2}.CO^{2}H$.

L'éther correspondant a été obtenu par Barthe en saponifiant l'éther éthylcyanosuccinique (1).

A 10 parties d'éther éthylcyanosuccinique, on ajoute 40 parties d'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique. Après quelques semaines, alors que le dépôt de sel ammoniac n'augmente plus, on chasse le véhicule au bain-marie, on reprend le résidu par l'eau, on agite avec l'éther, on lave au carbonate sodique, on évapore sur le chlorure de calcium et on distille dans le vide. A 187 degrés (corr.), sous une pression de 50 millimètres, il passe un liquide huileux, incolore, ne contenant plus d'azote :

$$3\,C^{4}H^{4}[C^{10}H^{9}(C^{2}Az)O^{8}] + C^{4}H^{6}O^{2} + HCl + H^{2}O^{2} = AzH^{4}Cl + 3\,C^{4}H^{4}(C^{14}H^{10}O^{12}).$$

2° ACIDE BUTÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{12} = C^{14}H^{10}(O^{4})^{3}$.
Atom... $C^{7}H^{10}O^{6} = (CO^{2}H)^{2}.C(C^{4}H^{7}).CO^{2}H$.

L'éther correspondant a été préparé synthétiquement par Polko en ajoutant dans une solution encore tiède de 77 grammes d'alcool et 6gr,9 de sodium, 48 grammes d'éther malonique et 58gr,5 d'α-bromobutyrate d'éthyle normal :

$$2\,C^{4}H^{4}(C^{6}H^{3}NaO^{8}) + C^{4}H^{4}(C^{8}H^{7}BrO^{4}) = NaBr + 3\,C^{4}H^{4}(C^{14}H^{10}O^{12}).$$

Il se précipite aussitôt du bromure de sodium, le mélange s'échauffe jusqu'à l'ébullition et se colore en brun. Après une heure de chauffe au bain-marie, on distille l'alcool, on enlève par l'eau le bromure sodique ; on décante l'éther qui surnage le liquide aqueux, on le lave à l'eau ; on le sèche sur le chlorure de calcium et on le soumet à la distillation. Il ne reste plus qu'à le saponifier par la potasse alcoolique ; le sel potassique, après le départ de l'alcool, est décomposé par l'acide chlorhydrique et le liquide, agité avec de l'éther, s'empare de l'acide libre.

Ainsi obtenu, cet acide contient de l'acide éthylsuccinique. Pour enlever ce dernier, on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique, après avoir chassé l'alcool, et on précipite par une quantité correspondante de chlorure de baryum :

(1) Barthe, *Éther éthyléthényltricarbonique* (*Soc. chim.* [3], I, 304).

l'acide butényltricarbonique est seul précipité ; il faut opérer à froid, afin d'éviter tout dégagement d'acide carbonique, et, par suite, formation d'une nouvelle quantité d'acide éthylsuccinique :

$$C^{14}H^{10}O^{12} = C^2O^4 + C^8H^5(C^4H^5)O^8.$$

Le sel de baryum, soigneusement lavé à l'eau froide est dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution est épuisée par l'éther, qui s'empare de l'acide organique.

L'acide butényltricarbonique est en beaux cristaux brillants, incolores, fusibles à 119 degrés; il commence à perdre de l'eau et de l'acide carbonique dès la température de 124 degrés.

Le *butényltricarbonate monocalcique*, $C^{14}H^9CaO^{12}$, cristallise en prismes incolores, très solubles dans l'eau.

Le *sel dicalcique*, $C^{14}H^8Ca^2O^{12}$, est une poudre cristalline qui contient cinq équivalents d'eau.

Le *sel tricalcique*, $C^{14}H^7Ca^3O^{12}$, est très hygroscopique.

Le *sel de zinc*, $C^{14}H^7Zn^3O^{12} + 6\,H^2O^2$, est une poudre amorphe, très soluble.

Le *sel neutre de strontium* présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^7Ag^3O^{12} + 3\,Aq$, est sous forme de flocons blancs, insolubles dans l'eau.

L'*éther triéthylique*, $3\,C^4H^4(C^{14}H^{10}O^2)$, en atomes :

$$C^7H^7O^6(C^2H^5)^3,$$

est un liquide incolore, réfringent, possédant une odeur peu agréable ; il bout vers 275 degrés (P.).

3° ACIDE ISOBUTÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{12} = C^{14}H^{10}(O^4)^3.$
Atom... $C^7H^{10}O^6 = (CO^2H)^2.C(C^4H^7C)O^2H.$

L'éther correspondant se forme lorsqu'on attaque le sodomalonate d'éthyle, en solution alcoolique, par l'éther α-bromisobutyrique en léger excès. Après cinq à six heures de chauffe au bain-marie, la réaction est terminée. On achève la préparation comme pour l'acide normal.

L'acide isobutylénique tricarboné fond à 130 degrés et perd de l'acide carbonique au-dessus de cette température, en fournissant de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, fort peu dans la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone ; la solution aqueuse perd de l'acide carbonique par une ébullition prolongée.

Le *sel tripotassique*, $C^{14}H^7K^3O^{12} + 2\,H^2O^2$, est en prismes quadratiques.

Le *sel monocalcique*, $C^{14}H^{9}CaO^{12} + H^{2}O^{2}$, cristallise en longues aiguilles lancéolées.

Le *sel tricalcique*, $C^{14}H^{7}Ca^{3}O^{12} + 9\,Aq$, se dépose sous forme de petits prismes, peu solubles.

Le *sel neutre de strontium*, également hydraté, présente les mêmes caractères.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{7}Ag^{3}O^{12}$, est un précipité blanc, amorphe.

L'*éther triéthylique* bout à 272-275 degrés; sa densité à zéro est de 1,064 (Barnstien).

4° ACIDE BOHÉIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{7}H^{10}O^{6}$.

Suivant Rochleder, cet acide se trouverait en petite quantité dans le thé noir (*Thea bohea*), associé à l'acide quercitannique.

On précipite un décocté de thé noir, encore chaud, par l'acétate de plomb ; on sépare le précipité et on filtre de nouveau après vingt-quatre heures de repos. En saturant par l'ammoniaque, il se fait un précipité jaune, qu'on reprend par l'alcool absolu et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. On évapore dans le vide sec le liquide filtré, on reprend le résidu par l'eau, on évapore dans le vide et on sèche à 100 degrés. On répète jusqu'à trois fois le même traitement, une dernière évaporation dans le vide sec donnant finalement l'acide cherché.

C'est un corps déliquescent à l'air, d'un jaune pâle, fondant vers 100 degrés en une masse visqueuse. Sa solution aqueuse est colorée en brun par le perchlorure de fer, sans précipité. Il est également très soluble dans l'alcool. Toutes ces solutions sont altérables et se décomposent lorsqu'on les évapore.

Le *bohéate de baryum*, $C^{14}H^{8}Ba^{2}O^{12} + H^{2}O^{2}$, se prépare en mettant le sel de plomb en suspension dans l'eau, traitant par un courant d'hydrogène sulfuré et ajoutant de l'eau de baryte à la liqueur filtrée. Il se fait un précipité jaune, qu'on lave à l'abri de l'air, avec de l'eau alcoolisée.

Le *bohéate de plomb*, $C^{14}H^{8}Pb^{2}O^{12} + H^{2}O^{2}$, s'obtient en mêlant à la solution alcoolique de l'acide, bien privé d'hydrogène sulfuré, une solution alcoolique d'acétate de plomb.

Sel blanc grisâtre, après un lavage à l'alcool et une dessiccation à 100 degrés.

Le *bohéate plombique*, $C^{14}H^{8}Pb^{2}O^{12} + 2\,PbO$, se prépare avec une solution aqueuse de l'acide libre et une solution ammoniacale d'acétate de plomb.

Précipité jaune, insoluble dans l'eau (R.).

V

ACIDES $C^{16}H^{12}O^{12}$.

1° ACIDE PROPYLÉTHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^8H^{12}O^6 = CH^3.CH^2.CH^2.C(CO^2H)^2.CH^2.CO^2H$.

On transforme le malonate d'éthyle en éthényltricarbonate ; puis ce dernier corps est traité par l'éthylate de sodium et l'éther propyliodhydrique. On obtient ainsi un éther qu'on saponifie par un alcali.

L'acide libre cristallise en fines aiguilles, fusibles à 148 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dédouble à chaud en acide carbonique et en acide propylsuccinique, $C^{14}H^{12}O^8$.

L'*éther triéthylique*, $3\,C^4H^4(C^{16}H^{12}O^{12})$, en atomes :

$$C^{14}H^{24}O^6 = C^8H^9O^6(C^2H^5)^3,$$

est une huile incolore, bouillant vers 280 degrés, se décomposant partiellement, ayant pour densité 1,052 à 15 degrés (Waltz).

Le mononitrile de l'éther propyléthényltricarbonique de Waltz n'est autre chose que l'éther propylcyanosuccinique.

Pour préparer ce dernier corps, à 20 grammes d'éther cyanosuccinique sodé, on ajoute 15 à 16 grammes d'iodure propylique normal ; après un chauffage de dix-huit à vingt heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, alors que la liqueur est devenue neutre au tournesol, on évapore au bain-marie, on ajoute d'abord de l'eau, puis de l'éther pur ; on évapore ce dernier et on distille dans le vide. Il passe d'abord, jusqu'à 175 degrés, des vapeurs rougeâtres, provenant de l'iodure de propyle ; puis, vers 204-206 degrés, sous une pression de 45 millimètres, un liquide huileux, épais, de couleur ambrée, tandis qu'il reste comme résidu un produit noirâtre. Ce liquide huileux est l'éther propylcyanosuccinique :

$$2\,C^4H^4[C^8H^4(C^6H^7)(C^2Az)O^8],$$

qui prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$2C^4H^4[C^8H^4Na(C^2Az)O^8] + C^6H^7I = NaI + 2\,C^4H^4[C^{14}H^{11}(C^2Az)O^8].$$

L'éther cyanosuccinique constitue donc un excellent moyen pour obtenir des dérivés tribasiques (1).

(1) Barthe, *Éther cyanosuccinique* (*Soc. chim.*, t. I, 305 [3]).

2° ACIDE ISOPROPYLÉTHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^8H^{12}O^6 = (CH^3)^2CH.C(CO^2H)^2.CH^2.CO^2H$.

Se prépare comme le précédent, au moyen de l'iodure isopropylsuccinique (Waltz).

L'acide libre fond à 145 degrés (Hjelt). Il se dédouble en acide carbonique et en acide isopropylsuccinique.

L'éther tricarbonique correspondant, qui sert de point de départ, n'a pas été isolé à l'état de pureté.

2° ACIDE α-CARBOPIMÉLIQUE.

Équiv... $C^{16}C^{12}O^{12}$.
Atom... $C^8H^{12}O^6 = (CH^3)^2.CH.CH(CO^2H)^2$.

L'éther triéthylique se prépare en faisant réagir l'α-bromisovalérate d'éthyle sur le malonate d'éthyle sodé, dissous dans l'alcool ; le produit de la réaction est saponifié par l'acide chlorhydrique, mais on n'obtient alors que de l'acide carbonique et de l'acide isopropylsuccinique : il faut faire la saponification à froid par la potasse alcoolique. On précipite l'acide par le chlorure de baryum, on décompose le précipité par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther.

L'acide carbopimélique se présente sous forme de cristaux clinorhombiques, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 160 degrés, mais à cette température, il se dédouble en acide carbonique et en acide isopropylsuccinique ou pimélique.

L'*éther triéthylique*, $3\,C^4H^4(C^{16}H^{12}O^{12})$, en atomes :

$$C^{14}H^{24}O^6 = C^8H^9O^6(C^2H^5)^3,$$

est un liquide bouillant à 276-278 degrés (Roser).

VI

ACIDES $C^{18}H^{14}O^{12}$.

1° ACIDE SUBÉROCARBONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^9H^{14}O^6 = C^6H^{11}(CO^2H)^3$.

Il a été préparé par Bauer et Gröger en prenant pour point de départ l'acide chlorosubérique, $C^{16}H^{13}ClO^8$.

Lorsqu'on fait bouillir ce corps avec une solution de cyanure de potassium,

il y a formation d'acide cyanosubérique, $C^{16}H^{13}(C^2Az)O^8$, et ce dernier, bouilli pendant dix heures avec une lessive de potasse, est saponifié à la manière ordinaire :

$$C^{16}H^{12}(C^2Az)O^8 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{18}H^{14}O^{12}.$$

On acidule par l'acide sulfurique, on épuise par l'éther. A l'évaporation, il reste une masse cristalline, brune ; on l'épuise par l'eau, on neutralise par l'ammoniaque, on précipite par l'acétate de plomb et on décompose le sel plombique par l'hydrogène sulfuré (G. et B.).

L'acide subérocarbonique se dépose en cristaux assez nets, solubles dans quatre fois environ leur poids d'eau à 14 degrés. Soumis graduellement à l'action de la chaleur, il commence à se décomposer vers 100 degrés, en dégageant de l'acide carbonique, sans doute avec formation d'acide subérique.

Ses solutions présentent les réactions suivantes : avec les sels de baryum, un précipité blanc, lourd ; avec les sels de cuivre, un précipité vert ; avec ceux d'argent et de cadmium, des précipités blancs ; ceux-ci ne se forment pas immédiatement avec les sels de magnésium et de mercure au minimum. Le précipité est rouge pâle avec les sels manganeux, brun clair avec les sels ferriques.

Le *sel de plomb*, $C^{18}H^{11}Pb^3O^{12}$ (vers 150 degrés), est une poudre blanche qu'on obtient en ajoutant de l'acétate de plomb dans une solution d'un sel alcalin.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{11}Ag^3O^{12}$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau (B.).

2° ACIDE CAMPHORONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{14}O^{12} = C^{12}H^7(C^6H^7)O^{12}$.
Atom... $C^9H^{14}O^6 = CO^2H.C(C^3H^7)(CH^2.CO^2H)^2$.

SYN. — *Acide isopropyltricarballylique.*

Il a été découvert par Kachler en 1871 dans les eaux mères sirupeuses de la préparation de l'acide camphorique ; il résulte aussi de l'oxydation de l'acide campholique, $C^{20}H^{18}O^4$ (K.). Il a d'abord été considéré par Kachler comme un acide triatomique et seulement bibasique, puis par Kissling et Hjelt comme un acide lactonique ; mais l'analyse des sels de baryum et de calcium indique qu'il s'agit ici d'un acide tricarboné, c'est-à-dire d'un acide tribasique (Bredt). Il existe d'ailleurs un éther triéthylique.

Après plusieurs mois, les eaux mères de l'acide camphorique abandonnent une bouillie cristalline, qu'on purifie par décoloration au charbon et recristallisation dans l'eau, jusqu'à ce qu'on obtienne des aiguilles microscopiques, d'une blancheur éclatante. Il est préférable et plus expéditif, lorsqu'on a oxydé le camphre par l'acide nitrique et séparé l'acide camphorique, de traiter les eaux mères à chaud par l'hydrate de baryum, de laver le dépôt, avant de le décomposer à chaud par l'acide sulfurique dilué : l'acide camphoronique, qui se sépare par concentration, est purifié par quelques cristallisations.

L'acide camphoronique se présente sous forme d'aiguilles microscopiques, fusibles à 136-137 degrés ; déjà, à cette température, il perd de l'eau et se transforme en anhydride. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, fort peu dans l'éther pur. Il dévie à gauche le plan de polarisation : $[\alpha]j = -19$ degrés.

Le chlorure d'acétyle réagit sur l'acide camphoronique et sur son anhydride à la température de l'ébullition : dans les deux cas, il y a formation d'un autre anhydride, par suite de l'union de deux molécules d'acide avec perte de trois molécules d'eau :

$$2\,C^{18}H^{14}O^{12} = 3\,H^2O^2 + C^{36}H^{22}O^{18}.$$

Le perchlorure de phosphore réagit sur les deux corps pour engendrer un seul et même chlorure, le *chlorure anhydrocamphoronique*, $C^{18}H^{11}ClO^8$.

Distillé avec de la chaux, il fournit l'acétone $C^{14}H^{12}O^2$. Fondu avec de la potasse caustique, il se décompose avec production d'acide isobutyrique. Avec le permanganate de potassium, il se fait de l'acide carbonique, de l'acide acétique et l'acide $C^{16}H^{12}O^8$ (K. et S.).

Chauffé à 130 degrés avec du brome, il dégage de l'acide bromhydrique et se transforme en acide oxycamphoronique, $C^{18}H^{12}O^{12}$. L'amalgame de sodium est sans action.

L'*acide camphorésinique* de Schwanert et l'*acide de Blumeneau* ne paraissent être que des mélanges d'acides camphorique et camphoronique (K.).

L'acide camphoronique donne aisément trois séries de sels, à la manière de l'acide phosphorique : des sels mono, di et trimétalliques. Ils ont été étudiés par Kacher, Kachler et Spitzer, Bredt.

Le *sel monoammoniacal*, $C^{18}H^{13}(AzH^4)O^{12}$, est une poudre cristalline, qu'on prépare en faisant passer du gaz ammoniac dans une solution éthérée de l'acide. Il est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'eau, fusible à 127-128 degrés.

Le *sel diammonique*, $C^{18}H^{12}(AzH^4)^2O^{12}$, se prépare en saturant l'acide par de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammonium. Il est en agrégats cristallins, très solubles dans l'eau, fondant à 148 degrés, en se décomposant.

Le *sel dipotassique*, $C^{18}H^{12}K^2O^{12} + H^2O^2$, s'obtient en saturant l'acide par le carbonate de potassium.

Masse vitreuse, à peine soluble dans l'alcool, perdant son eau de cristallisation vers 150 degrés.

Le *sel dibarytique*, $C^{18}H^{12}Ba^2O^{12} + H^2O^2$, est une masse cristalline, très soluble dans l'eau, qu'on prépare au moyen du carbonate de baryum. A l'ébullition, sa solution se dédouble en sel tribarytique qui se dépose, et en sel monobarytique, qu'on obtient sous forme d'une masse gommeuse à l'évaporation (K.). Chauffé vers 90 degrés, ce dernier sel se convertit en *anhydrocamphoronate de baryum :*

$$C^{36}H^{14}Ba^2O^{20} = C^{18}H^{10}O^8(C^{18}H^{12}Ba^2O^{12}).$$

Suivant Bredt, le camphoronate de baryum tribasique, $C^{18}H^{11}Ba^3O^{12}$, est un sel anhydre.

Le *sel tricalcique*, $C^{18}H^{11}Ca^{3}O^{12} + 12\,H^{2}O^{2}$, perd son eau de cristallisation vers 200 degrés.

Le *sel de zinc*, $C^{18}H^{12}Zn^{2}O^{12}$, cristallise en fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau.

Le *sel de cadmium*, $C^{18}H^{12}Cd^{2}O^{12} + 6\,H^{2}O^{2}$, est en petites aiguilles, très solubles à chaud, perdant quatre molécules d'eau à 140 degrés.

Le *sel de plomb*, $C^{18}H^{11}Pb^{3}O^{12} + 2\,H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, qui se forme lorsqu'on additionne la solution aqueuse de l'acide libre d'acétate neutre de plomb.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^{11}Cu^{3}O^{12} + H^{2}O^{2}$, se prépare avec l'acétate de cuivre. Il faut filtrer bouillant, car le sel se dissout par le refroidissement. Le liquide filtré donne par concentration un dépôt cristallin, bleu verdâtre, qui ne renferme plus qu'un seul équivalent d'eau (K.).

Le *sel triargentique*, $C^{18}H^{11}Ag^{3}O^{12} + H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, qu'on prépare par double décomposition (K. et S.); il devient anhydre vers 100 degrés (B.).

L'*éther triéthylique*, $3\,C^{4}H^{4}(C^{18}H^{14}O^{12})$, en atomes :

$$C^{15}H^{26}O^{6} = C^{9}H^{11}O^{6}(C^{2}H^{5})^{3},$$

a été préparé par Bredt en chauffant à 100 degrés le sel précédent desséché avec l'iodure d'éthyle.

Liquide peu odorant, bouillant à 301 degrés.

L'*éther diéthylique*, $2\,C^{4}H^{4}(C^{18}H^{14}O^{12})$, en atomes :

$$C^{9}H^{12}O^{6}(C^{2}H^{5})^{2},$$

se forme lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide. Une affusion d'eau sépare un liquide dense, huileux, incolore, passant vers 302 degrés. La portion qui reste dissoute peut être enlevée avec de l'éther. Le tout est soluble dans le carbonate sodique : un acide remet l'éther en liberté, ce qui permet de l'enlever au moyen de l'éther. Soumis à la distillation, il perd de l'alcool et se transforme en *éther monoéthylique anhydrocamphoronique*, $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{12}O^{10})$.

L'*anhydride camphoronique*, $C^{18}H^{12}O^{10}$, ou acide *anhydrocamphoronique*, qu'on obtient en soumettant directement l'acide libre à la distillation sèche, passe vers 400 degrés et vient se déposer dans le récipient sous forme d'une masse cristalline, qu'on purifie au moyen de l'éther.

Il est en cristaux orthorhombiques, incolores, fusibles à 135-136 degrés, peu solubles dans la ligroïne, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme; au contact de l'eau, il reproduit son générateur.

Le sodium est sans action sur lui, même en dissolution dans l'éther anhydre. Le gaz ammoniac le transforme au contraire, dans ces conditions, en un sel insoluble dans l'éther, fusible à 125-128 degrés, ayant pour formule $C^{18}H^{11}(AzH^{4})O^{10}$.

L'*anhydride*, $C^{36}H^{22}O^{18}$, qui résulte de l'action à chaud du chlorure d'acétyle

sur le corps précédent, se montre par évaporation au bain-marie sous forme de petits cristaux incolores, fusibles à 172-174 degrés, à peine solubles dans l'alcool, l'éther et la ligroïne, même à chaud. Les alcalis reproduisent l'acide camphoronique (K. et S.).

Le *chlorure anhydrocamphoronique*, $C^{18}H^{11}ClO^8$, s'obtient en attaquant l'acide libre ou son anhydride par le perchlorure de phosphore :

$$C^{18}H^{14}O^{12} + 2PhCl^5 = 2PhCl^3O^8 + 3HCl + C^{18}H^{11}ClO^8.$$

Il cristallise dans l'éther absolu en aiguilles, qui fondent à 130-131 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Bouilli avec de l'eau, il reproduit l'acide camphoronique (K. et S.).

3° ACIDE HYDROXYCAMPHORONIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{14}O^{12}$.
Atom... $C^9H^{14}O^6$.

Les eaux mères résultant de l'action de l'acide nitrique sur le camphre renferment non seulement de l'acide camphoronique, mais encore un autre acide isomère, qui reste en dissolution dans la liqueur filtrée, après l'addition de la baryte. On précipite l'excès de réactif par le gaz carbonique, et on ajoute à la liqueur neutre de l'acétate de cuivre, d'où il résulte un précipité blanc vert, qu'on délaye dans l'eau bouillante et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. On filtre et on évapore dans le vide; le résidu, formé d'aiguilles transparentes, est l'acide hydroxycamphoronique de Kachler.

Il se dépose sous forme de beaux cristaux tricliniques, anhydres, fusibles à 164°,5. Il est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante. Neutralisé par l'ammoniaque, sa solution n'est précipitée ni par le chlorure de baryum, ni par le chlorure de calcium.

Le *sels neutres d'ammonium* et *de potassium* sont cristallisables, très déliquescents.

Le *sel acide d'ammonium*, $C^{18}H^{13}(AzH^4)O^{12}$, obtenu en neutralisant l'acide au tiers, se dépose par une lente évaporation en cristaux sphériques, formés d'aiguilles fusibles à 178 degrés.

Le *sel de calcium*, $C^{18}H^{12}Ca^2O^{12} + 2H^2O^2$, cristallise en aiguilles concentriques, nacrées, assez solubles, incolores.

Le *sel neutre*, $C^{18}H^{11}Ca^3O^{17}$, possède une coloration jaune.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{11}Ba^3O^{12}$ (à 100 degrés), qui est très soluble, se dépose par concentration sous forme de pellicules cristallines.

Le *sel de cuivre*, $C^{18}H^{11}Cu^3O^{12}$, se précipite lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse de l'acide avec de l'acétate de cuivre. C'est une poudre brune, fort peu soluble.

Le *sel argentique*, $C^{18}H^{11}Ag^3O^{12}$, est un précipité dense, soluble dans l'eau bouillante, à peine soluble à froid (K.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{12}$.

Barnstien. — Acide isobuténytricarbonique. *Soc. chim.*, I, 566 (1889).

Barthe et Haller. — Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique. *Soc. chim.* [3], I, 298.

Bauer. — Acide subérocarbonique. *Soc. chim.*, XL, 539.

Bauer et Gröger. — Sur un nouvel acide tribasique. *Soc. chim.*, XXXV, 236.

Behrmann et Hofmann. — Réduction de l'acide citrazinique par le zinc. *Deuts. chem. Gesell.*, XVII, 2692.

Bischoff. — Synthèse d'acides tri et tétrabasiques de la série grasse. *Soc. chim.*, XXVI, 366.

Bredt. — Constitution de l'acide camphoronique. *Soc. chim.*, XLV, 268.

Conrad et Bischoff. — Acide éthényltricarbonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXIV, 71.

Conrad et Full. — Éthers de l'acide éthényltricarbonique. *Deuts. chem. Gesell.*, 752 (1879).

Conrad et Guthzeit. — Éther triéthylméthényltricarbonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXIV, 32.

Claus. — Sur la non-existence du cyanoforme. *Deuts. chem. Gesell.*, IX, 225.

Claus et Kölver. — Dichloroglycide : sa transformation en acide carballylique. *Soc. chim.*, XVII, 559.

Claus et Lischke. — Action du cyanure de potassium sur l'acide chlorisocrotonique. *Soc. chim.*, XVII, 56.

Hlasiwetz. — Sur les carballylates. *Jahresb. der Chem.*, 396 (1864).

Hjelt. — Identité de l'acide isopropylsuccinique et de l'acide pimélique, dérivé de l'acide camphorique. *Soc. chim.*, XLII, 585.

Kachler. — Nouveaux composés du groupe camphorique. *Soc. chim.*, XVI, 339.

— Recherches sur le groupe du camphre : acide hydroxycamphoronique. *Soc. chim.*, XXX, 456.

Kachler et Spitzer. — Recherches sur l'acide camphoronique. *Soc. chim.*, XLV, 840, *Monatshefte*, V, 415; VI, 175.

Lippmann. — Présence de l'acide carballylique dans le suc des betteraves. *Soc. chim.*, XXXI, 367.

Miehle. — Synthèse de l'acide tricarballylique, en partant de l'acétosuccinate d'éthyle. *Soc. chim.*, XXX, 511.

Montgolfier. — Propriétés de l'acide camphoronique. *Soc. chim.*, XVIII, 115.

Orlowski. — Acide éthényltricarbonique. *Soc. chim.*, XXVIII, 348; *Deuts. chem. Gesell.*, 104 (1876).

Pfankuch. — Sur le cyanoforme et l'acide méthényltricarbonique. *Soc. chim.*, XVI, 271.

Polko. — Acide butényltricarbonique. *Soc. chim.*, I, 564 (1889).

Rochleder. — Acide bohéique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIII, 202.

Roser. — Acide α-carbopymélique. *Soc. chim.*, XLII, 470.

Sabaneyeff. — Acide carballylique bromé. *Journ. der russ. chem. Gesell.*, VIII, 290.

Schreder. — Décomposition de quelques combinaisons aromatiques par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique. *Soc. chim.*, XXIV, 553.

Simpson (Maxwell). — Synthèse d'acides tribasiques. *Proced. of the Roy. Soc.*, XII, 236 (1862); *Ann. chim. et phys.*, LVIII, 217.

Waltz. — Sur les acides propyl et isopropylsucciniques. *Soc. chim.*, XXXVIII, 197.

Wichelhaus. — Transformation de l'acide aconitique en acide carballylique. *Soc. chim.*, III, 72.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{12}H^{6}O^{12}$.

1° ACIDE ACONITIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{6}O^{12} = C^{12}H^{6}(O^{4})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{6}H^{6}O^{4} = CO^{2}H.CH^{2}.C(CO^{2}H) : CH(CO^{2}H)$.

SYN. — *Acide équisétique, Acide citridique.*

HISTORIQUE.

Cet acide a été signalé pour la première fois par Peschier. en 1820, à l'état de sel calcique, dans le suc de l'*Aconitum napellus* et autres aconits, ces sucs concentrés laissant déposer le sel sous forme de grains blancs, parfois assez abondants. Il a été trouvé par Braconnot, en 1828, dans le suc de l'*Equisetum fluviatile*, d'où le nom d'*acide équisétique*. En 1836, Regnault a retiré le même corps de l'*Equisetum limosum*, et, d'après l'analyse du sel d'argent, il l'identifia avec l'acide maléique; mais ces deux corps sont seulement isomères, ainsi que le démontra Baup, qui proposa de reprendre le premier nom, celui d'acide aconitique. Wicke l'a trouvé dans les parties herbacées du pied d'alouette des champs (*Delphinium consolida*) (1). Dahlstrom ayant examiné l'*acide citridique* de Baup, provenant de la distillation de l'acide citrique, Berzelius a conclu de l'examen du sel de soude que cet acide pyrogéné n'était autre chose que l'acide aconitique, opinion qui a été confirmée par les recherches de Crasso. L'acide aconitique a été signalé depuis dans les feuilles de l'*Adonis vernalis* (2); dans celles de l'*Achillea millefolium* (3); dans le sorgho à sucre (Parsons); dans le suc de la canne, ainsi que dans les sucres bruts des colonies, surtout dans le produit connu sous le nom de *melado* (Behr); dans des betteraves altérées (Lippmann).

Les aconitates ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Baup, Behr, Buchner, Crasso, Guinochet, Regnault.

(1) Wicke, *Ann. der Chem. und Pharm.*, XC, 98.
(2) Zanon, *Même recueil*, LVIII, 21. — Hlasiwetz, *Jahresb. für Chem.*, 331 (1857).
(3) Linderos, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXXII, 365.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide aconitique prend naissance aux dépens de l'acide citrique dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on soumet cet acide à la distillation sèche (Baup) :

$$C^{12}H^8O^{14} = H^2O^2 + C^{12}H^6O^{12};$$

2° Lorsqu'on l'attaque à chaud par l'acide chlorhydrique (Dessaignes). Il ne faut pas dépasser la température de 145 degrés : entre 190 et 200 degrés, on voit se produire un autre acide, l'acide diaconique (Hergt) :

$$2C^{12}H^8O^{14} = C^2O^2 + 2C^2O^4 + 3H^2O^2 + C^{18}H^{10}O^{12};$$

3° Lorsqu'on porte à l'ébullition de l'acide citrique, desséché à 100 degrés, avec de l'acide bromhydrique bouillant à 127 degrés (Mercadante).

L'acide aconitique se prépare avec l'aconit, les prêles ou l'acide citrique.

Concentré au bain-marie, le suc d'aconit abandonne de l'aconitate de calcium, qu'on lave à l'eau froide et qu'on décompose par le carbonate sodique; on sature l'excès de réactif par l'acide acétique et on précipite la liqueur par l'acétate de plomb. L'aconitate de plomb, ainsi formé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré, la solution est évaporée, reprise par l'éther et filtrée; on chasse l'éther, on reprend le résidu par l'eau et on évapore dans le vide (Buchner).

Les prêles, cueillies au moment de la floraison, sont pilées pour en extraire un suc qu'on porte à l'ébullition. Le liquide filtré, saturé par un alcali, est traité par l'acétate de baryum pour enlever les phosphates et les sulfates, on filtre, on précipite par l'acétate de plomb, puis on termine comme ci-dessus (Regnault).

Pawolleck porte brusquement 100 grammes d'acide citrique à l'ébullition dans un ballon muni d'un tube à distiller, jusqu'à ce que ce dernier se tapisse de gouttelettes huileuses dans toute sa longueur. On verse le résidu dans une capsule contenant 15 grammes d'eau et chauffée au bain-marie. Après avoir réuni le produit de plusieurs opérations, on chauffe le tout pendant quelques heures, de manière à obtenir finalement, par le refroidissement, une masse solide qu'on réduit en fragments et qu'on traite par l'éther pur, véhicule qui laisse de côté l'acide citrique et ne dissout que l'acide aconitique. Si celui-ci est pur, il ne doit former aucun trouble à chaud dans un excès d'eau de chaux; s'il retenait encore de l'acide citrique, il empêcherait, en outre, la précipitation du chlorure ferrique par l'ammoniaque.

Hunaeus chauffe au bain d'huile l'acide citrique, à une température de 140 degrés, fait passer pendant un jour un courant de gaz chlorhydrique, reprend par une petite quantité d'eau et termine l'opération comme il vient d'être dit.

Anschütz et Klingemann transforment l'acide citrique en éther acétylcitrique;

ce dernier, chauffé à 250-280 degrés, se dédouble en acide acétique et en éther aconitique, qu'on saponifie à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique fumant; on évapore dans le vide et on fait cristalliser le résidu dans l'éther.

PROPRIÉTÉS. — ACONITATES.

L'acide aconitique se dépose de sa solution éthérée à l'état de croûtes mamelonnées, formées de lamelles ayant une grande tendance à grimper le long des parois des vases, sans y adhérer.

Son point de fusion, situé au voisinage de 180 degrés, à 186-187 degrés (Behr), est difficile à apprécier, car l'acide se dédouble en acides carbonique et itaconique; il n'est pas altéré au-dessous de 160 degrés. Il est aisément soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; 100 parties d'eau à 13 degrés en prennent 18,62 parties (Dessaignes). Il se dissout dans 2 parties d'alcool à 80 degrés vers 12 degrés; sa solubilité dans l'éther absolu permet de le séparer de l'acide citrique.

C'est un acide incomplet. Aussi fixe-t-il de l'hydrogène sous l'influence de l'amalgame de sodium, qui le convertit en acide tricarballylique; l'acide bromhydrique, à 100 degrés, le transforme en acide bromocarballylique, $C^{12}H^7BrO^{12}$. Suivant Pawolleck, il fixe l'acide hypochloreux pour engendrer un corps instable, qui possède la composition d'un acide chlorocitrique :

$$C^{12}H^6O^{12} + ClHO^2 = C^{12}H^7ClO^{14}.$$

Ce dérivé, qu'il est difficile d'isoler de l'acide aconitique encore intact, fournit par réduction, au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, un mélange formé d'acide citrique ou d'un isomère et d'acide tricarballylique; il échange d'ailleurs aisément son chlore, à l'état d'acide chlorhydrique, contre les éléments de l'eau, avec formation d'acide oxycitrique, $C^{12}H^8O^{16}$. C'est ce qui a lieu, par exemple, lorsqu'on neutralise sa solution par un alcali et qu'on soumet le soluté à la concentration : on peut isoler du mélange un chlorure alcalin.

Comme les acides maléique et fumarique, l'acide aconitique peut être transformé par fermentation en acide succinique (Dessaignes). Pour effectuer cette transformation, on met en suspension dans de l'eau de l'aconitate de chaux avec de la caséine brute et on abandonne le tout à la chaleur de l'été pendant trois semaines ou un mois.

L'acide aconitique est nettement tribasique. Il donne naissance, avec la même base, à des sels mono, bi ou trimétalliques.

Le *sel neutre d'ammonium*, $C^{12}H^3(AzH^4)^3O^{12}$, s'obtient en saturant l'acide libre par l'ammoniaque. Il est très soluble dans l'eau et incristallisable; même en opérant la concentration dans le vide sur la cloche sulfurique, le liquide est amené à l'état de sirop épais, légèrement acide (Regnault).

Le *sel diammonique*, $C^{12}H^4(AzH^4)^2O^{12}$, est en croûtes cristallines, très solubles, décomposables par l'eau.

Le *sel acide*, $C^{12}H^5(AzH^4)O^{12}$, cristallise en tablettes, solubles dans 6,5 parties d'eau à 15 degrés (Behr).

Le *sel neutre de potassium*, $C^{12}H^3K^3O^{12} + 2H^2O^2$, est en aiguilles déliées, soyeuses, déliquescentes, perdant une molécule d'eau à 100 degrés et le reste à 190 degrés (Guinochet).

Le *sel dipotassique*, $C^{12}H^4K^2O^{12} + H^2O^2$, se présente fréquemment sous forme de petits prismes maclés, solubles dans 2,65 parties d'eau à 16 degrés. Il devient anhydre à 130 degrés et se décompose vers 150 degrés.

Le *sel acide*, $C^{12}H^5KO^{12}$, est en cristaux anhydres, incolores, formés d'aiguilles microscopiques, qui sont des prismes allongés et tronqués au sommet. Il se dissout dans 9 parties d'eau à 17 degrés et commence à se décomposer au-dessus de 110 degrés (G.).

Le *sel neutre de sodium*, $C^{12}H^3Na^3O^{12} + H^2O^2$, se sépare sous forme de cristaux peu stables, car ils perdent leur eau de cristallisation dans le vide ou à une température de 100 degrés.

Le *sel disodique*, $C^{12}H^4Na^2O^{12} + nH^2O^2$, est également cristallin (Behr).

Le *sel tricalcique*, $C^{12}H^3Ca^3O^{12} + 3H^2O^2$, est en fins cristaux (B.), solubles dans 99 parties d'eau à 15 degrés (Baup). La solution l'abandonne à l'ébullition sous forme de prismes obliques à base rhombe, perdant deux molécules d'eau à 110 degrés. A l'état cristallin, il est fort peu soluble, mais il finit peu à peu par se dissoudre, et le soluté, évaporé à froid, fournit un sel amorphe de même composition (G.).

Le *sel dicalcique*, $C^{12}H^4Ca^2O^{12} + H^2O^2$, s'obtient sous forme d'une masse amorphe, gommeuse, très soluble dans l'eau (G.).

Le *sel neutre de baryum*, $C^{12}H^3Ba^3O^{12} + 3H^2O^2$, est gélatineux, insoluble dans l'eau.

Le *sel acide*, $C^{12}H^5BaO^{12}$, est une poudre cristalline, anhydre, formée de petits prismes courts, solubles dans une partie d'eau à 17 degrés (G.).

Le *sel neutre de strontium*, $C^{12}H^3St^3O^{12} + 3H^2O^2$, ressemble à un sel tricalcique.

Le *sel neutre de magnésium*, $C^{12}H^3Mg^3O^{12} + 3Aq$, est en petits octaèdres allongés ou en prismes pyramidés, devenant anhydres dans 180 degrés, solubles dans 9,6 parties d'eau (G.).

Le *sel neutre de cadmium*, $C^{12}H^3Cd^3O^{12} + 3H^2O^2$, donne une solution qui précipite à l'ébullition ; évaporée au bain-marie, à 80-90 degrés, elle abandonne des prismes quadratiques ou orthorhombiques, nets, brillants, devenant anhydres à 150 degrés, solubles à 17 degrés dans 906,5 parties d'eau (G.).

Le *sel neutre de cobalt*, $C^{12}H^3Co^3O^{12} + 3Aq$, est une poudre rose, soluble dans 29 parties d'eau à 16 degrés (G.).

Le *sel de nickel*, $C^{12}H^4Ni^2O^{12} + H^2O^2$, est un précipité vert pâle, qui devient anhydre vers 150 degrés. Une ébullition prolongée fournit un *sel neutre*, ayant pour formule :

$$C^{12}H^3Ni^3O^{12} + 3H^2O^2.$$

Le *sel neutre de zinc*, préparé avec le carbonate de zinc et l'acide libre, fournit

à l'ébullition un précipité qui ne se redissout que lentement. Chauffée à 110-130 degrés en vase clos, pendant soixante-dix heures, la solution fournit un sel cristallisé, à peine soluble, perdant son eau de cristallisation à 120 degrés, ayant pour composition :

$$C^{12}H^{3}Zn^{3}O^{12} + 3\,Aq.$$

L'*aconitate neutre de plomb*, $C^{12}H^{3}Pb^{3}O^{12} + n\,Aq$, est un précipité floconneux (Buscher).

Le *sel basique*, $C^{12}H^{3}Pb^{3}O^{12} + 2\,PbO + H^{2}O^{2}$, est amorphe, soluble dans les acides. Il devient anhydre à 150 degrés (Otto). On le prépare en neutralisant un soluté de l'acide et versant le tout dans un excès de sous-acétate de plomb bouillant.

Le *sel manganique neutre* contient six molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^{3}Ag^{3}O^{12}$, a été préparé par Regnault en précipitant un aconitate soluble dans le nitrate d'argent. Il est légèrement soluble dans l'eau ; chauffé graduellement, il se boursoufle et décrépite.

L'*éther triméthylique*, $3\,C^{2}H^{2}(C^{12}H^{6}O^{12})$, en atomes :

$$C^{9}H^{12}O^{6} = C^{6}H^{3}O^{6}(CH^{3})^{3},$$

se prépare en dissolvant l'acide dans l'esprit de bois et faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans le soluté.

Liquide bouillant à 270-271 degrés (Hunaeus), à 161 degrés sous la pression de 41 millimètres (A. et K.).

L'*éther triéthylique*, $3\,C^{4}H^{4}(C^{12}H^{6}O^{12})$, en atomes :

$$C^{12}H^{18}O^{6} = C^{6}H^{3}O^{6}(C^{2}H^{5})^{3},$$

bout à 275 degrés (Mercadante), à 117 degrés sous la pression de 14 millimètres (A. et K.) ; sa densité à 14 degrés est de 1,074 (Crasso).

2° ACIDE ISOACONITIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{6}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{6}O^{6} = CO^{2}H.CH : CH.CH(CO^{2}H)^{2}$ (?).

En faisant réagir le chloroforme sur deux molécules d'éther malonique disodé, Conrad et Guthzeit ont obtenu le dérivé sodé de l'acide dicarboxyglutaconique :

$$2[2\,C^{4}H^{4}(C^{6}H^{2}Na^{2}O^{8}) + C^{2}HCl^{3} = 3\,NaCl + 4\,C^{4}H^{4}(C^{14}H^{5}NaO^{16}).$$

On obtient l'éther tétréthylique libre en traitant à froid ce dérivé sodique par l'acide chlorhydrique ; à chaud, il y a fixation d'une molécule d'eau, dégage-

ment d'acide carbonique et formation d'un éther triéthylique de l'acide carboxylglutaconique :

$$4\,C^4H^4(C^{14}H^6O^{16}) + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2O^4 + 3\,C^4H^4(C^{12}H^6O^{12}).$$

Cet éther triéthylique, en atomes :

$$C^{12}H^{18}O^6 = C^6H^3O^6(C^2H^5)^3,$$

est un liquide bouillant à 248 degrés, ayant pour densité 1,0505 à 15 degrés (C. et G.).

L'éther propylique, $3\,C^6H^6(C^{12}H^6O^{12})$, en atomes :

$$C^{15}H^{21}O^6 = C^6H^3O^6(C^3H^7)^3,$$

bout à 195 degrés, sous la pression de 13 millimètres (Anschütz et Klingemann).

En poussant plus loin l'action de la potasse sur l'éther dicarboxyglutaconique, on obtient l'*acide glutaconique* de Conrad et Guthzeit :

$$4\,C^4H^4(C^{14}H^6O^{16}) + 4\,H^2O^2 = 4\,C^4H^6O^2 + 2\,C^2O^4 + C^{10}H^6O^8.$$

3° Acide triméthylentricarbonique.

Équiv... $C^{12}H^6O^{12}$.

Atom... $C^6H^6O^6 = (CO^2H)^2.C\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH.CO^2H.\end{matrix}\right.$

(1.1.2).

L'éther correspondant se prépare en ajoutant à 16 grammes d'éther malonique placé dans un ballon, 4gr,6 de sodium dissous dans 60 grammes d'alcool absolu, puis, peu à peu, 26 grammes d' α-β-dibromopropionate d'éthyle bouillant à 211-214 degrés. La réaction terminée, on chasse l'alcool et on ajoute de l'eau pour séparer l'éther qui a pris naissance. On saponifie ce dernier par une lessive de soude concentrée, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther.

L'acide libre cristallise dans l'eau en beaux prismes, qui fondent à 184 degrés, mais en se décomposant partiellement. Un peu au-dessus de cette température, la décomposition est complète et il reste de l'acide triméthylentricarbonique, mêlé avec un peu de son anhydride :

$$C^{12}H^6H^{12} = C^2O^4 + C^{10}H^6O^8.$$

Les *sels de plomb* et *d'étain* sont des précipités blancs, cristallins (Conrad et Guthzeit).

L'*éther triéthylique*, $3\,C^4H^4(C^{12}H^6O^{12})$, en atomes :

$$C^{12}H^{18}O^6 = C^6H^3O^6(C^2H^5)^3,$$

est un liquide huileux, incolore, doué d'une odeur agréable, bouillant à 275 degrés, ayant pour densité 1,127 à 15 degrés. Il se forme d'après l'équation suivante :

$$2\,C^4H^4(C^6H^2Na^2O^8) + C^4H^4(C^6H^4Br^2O^4) = 2\,NaBr + 3\,C^4H^4(C^{12}H^6O^{12}).$$

4° ACIDE TRIMÉTHYLENTRICARBONIQUE

Équiv... $C^{12}H^6O^{12}$.

Atom... $C^6H^6O^6 = CO^2H.CH \begin{array}{l} CH.CO^2H \\ | \\ CH.CO^2H. \end{array}$

(1.2.3).

Traité par le dibromosuccinate d'éthyle, le dérivé sodé du malonate d'éthyle fournit un éther triméthylentétracarbonique, donnant à la saponification un acide tétracarbonique, $C^{14}H^6O^{16}$. Chauffé au bain d'huile, à 190-200 degrés, ce corps perd une molécule d'acide carbonique et se convertit en un acide triméthylénique, isomérique avec celui de Conrad et Guthzeit :

$$C^{14}H^6O^{16} = C^2O^4 + C^{12}H^6O^{12}.$$

C'est un corps cristallin, fusible avec décomposition, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone, peu soluble dans la benzine, la ligroïne, le chloroforme, le sulfure de carbone.

5° ACIDE PSEUDO-ACONITIQUE.

Équiv... $C^{12}H^6O^{12}$.
Atom... $C^6H^6O^6 = C^3H^3(CO^2H)^3$.

Obtenu par Schacherl en chauffant à 180-200 degrés l'acide propargylènetétracarbonique :

$$C^{14}H^6O^{16}.2\,H^2O^2.$$

Cet acide perd l'eau à 100 degrés et une molécule d'acide carbonique à 190 degrés :

$$C^{14}H^6O^{16}.2\,H^2O^2 = 2\,H^2O^2 + C^2O^4 + C^{12}H^6O^{12}.$$

L'acide pseudo-aconitique de Schacherl est en mamelons cristallins, solubles dans l'eau, fusibles à 216-217 degrés, c'est-à-dire à une température plus élevée que tous ses isomères.

Le *sel de baryum*, $C^{12}H^{3}Ba^{3}O^{12} + Aq$ (à 150 degrés), est un précipité, qui devient cristallin à chaud.

6° ACIDES ACÉCONITIQUE ET CITRACÉTIQUE.

Équiv... $C^{12}H^{6}O^{12}$.
Atom... $C^{6}H^{6}O^{6}$.

Lorsqu'on fait réagir à chaud le sodium sur l'éther bromacétique, il se forme une masse brune, visqueuse, qui se décompose à l'air en noircissant. Cette masse renferme, suivant Baeyer, deux éthers isomériques qui ne peuvent être distillés sans décomposition à la pression ordinaire, mais qui passent dans le vide vers 200 degrés. Ce sont des éthers triéthyliques, qui prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$3[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{3}BrO^{4})] + Na^{3} = 3\,NaBr + H^{3} + 3\,C^{4}H^{4}(C^{12}H^{6}O^{12}).$$

On transforme le mélange éthéré en sels barytiques : l'acéconitate de baryum est beaucoup moins soluble que son isomère, ce qui permet d'effectuer la séparation (Baeyer).

L'*acide acéconitique* cristallise dans l'éther en mamelons, comme l'acide aconitique, mais plus facilement. Chauffé graduellement, il fond, brûle ensuite en laissant un résidu charbonneux; chauffé dans un tube, il donne un sublimé cristallin.

Il donne avec l'azotate mercureux et avec l'acétate de plomb des précipités blancs ; avec l'azotate d'argent, un précipité grenu. Il donne avec l'eau de chaux la même réaction que l'acide citrique : le soluté se trouble à l'ébullition et reprend sa limpidité par le refroidissement.

L'*acide citracétique* n'a pu être obtenu à l'état cristallisé par Baeyer et son étude est à reprendre.

Le *sel neutre de baryum* possède une réaction fortement alcaline.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont des précipités amorphes, blancs, notablement solubles dans l'eau.

Les acides acéconitique et citracétique de Baeyer, obtenus il y a vingt-cinq ans, sont certainemant tribasiques, car ils dérivent d'une molécule acétique triplée, mais ils sont mal connus : peut-être constituent-ils simplement de l'acide tricarballylique impur.

II

ACIDES $C^{14}H^{8}O^{12}$.

ACIDE ÉTHYLIDÈNE-ÉTHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{14}H^{8}O^{12}$.
Atom... $C^{7}H^{8}O^{6} = CH^{3}.CH : C(CO^{2}H).CH(CO^{2}H)$.

Hjelt a préparé l'éther triéthylique correspondant en faisant réagir à froid sur l'éther malonique sodé l'α-chlorocrotonate d'éthyle :

$$2C^{4}H^{4}(C^{6}H^{8}NaO^{8}) + C^{4}H^{4}(C^{8}H^{5}ClO^{4}) = NaCl + 3C^{4}H^{4}(C^{14}H^{8}O^{12})^{2}.$$

L'acide, lui-même, mis en liberté en saponifiant l'éther par un excès de potasse, est en cristaux solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, fondant à 185 degrés, en se décomposant avec dégagement d'acide carbonique.

Les *sels de baryum* et *de calcium* sont plus solubles à froid qu'à chaud.
Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{5}Ag^{3}O^{12}$, est un précipité blanc, floconneux.
L'*éther monoéthylique*, $C^{4}H^{4}(C^{14}H^{8}O^{12}) + 3H^{2}O^{2}$, en atomes :

$$C^{9}H^{7}O^{6} + 3H^{2}O = C^{7}H^{7}O^{6}.C^{2}H^{5} + 3H^{2}O,$$

se produit dans la saponification de l'éther triéthylique, en présence d'une quantité insuffisante de potasse.

Il se présente sous forme de cristaux fusibles à 70 degrés, appartenant au système triclinique. Dans un air sec, il perd deux molécules d'eau et ne fond qu'à 145 degrés. Il joue le rôle d'un acide bibasique ; il donne des sels de baryum et de calcium solubles dans l'eau chaude.

L'*éther triéthylique*, $3C^{4}H^{4}(C^{14}H^{8}O^{12})$, en atomes :

$$C^{13}H^{20}O^{6} = C^{7}H^{5}O^{6}(C^{2}H^{5})^{3},$$

est un liquide bouillant à 285-287 degrés (Hjelt).

III

ACIDES $C^{16}H^{10}O^{12}$.

ACIDE ALLYLÉTHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{16}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{8}H^{10}O^{6} = (CO^{2}H)^{2}.C(C^{3}H^{5}).CH^{2}.CO^{2}H$.

On prépare d'abord, d'après la méthode de Conrad, l'éther éthényltricarbonique, dans lequel on introduit ensuite le groupe allylique ; on saponifie ensuite l'éther à la manière ordinaire (Hjelt).

L'acide libre, purifié par sa transformation en sel barytique insoluble, fond à 151 degrés, en le décomposant. Chauffé vers 160 degrés, il perd de l'acide carbonique et se convertit en acide allylsuccinique, $C^8H^5(C^6H^5)O^8$:

$$C^{16}H^{10}O^{12} = C^2O^4 + C^{14}H^{10}O^8.$$

Il est soluble dans les dissolvants habituels. Les solutés alcalins sont complètement précipités par les sels de baryum, de calcium et d'argent. Avec l'acide bromhydrique, on obtient un produit d'addition cristallin, fusible à 159 degrés.

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{12}$.

Anschütz et Klingermann. — Préparation de l'acide aconique au moyen de l'acide citrique. *Soc. chim.*, XLVI, 348.
Baeyer. — Synthèse de l'acide acéconitique. *Soc. chim.*, III, 193.
Baup. — Sur l'acide de l'*Equisetum fluviatile*. *Ann. chim. et phys.* [3], XXX, 312.
Behr. — Acide aconitique dans les sucres et dans les mélasses. *Soc. chim.*, XXVIII, 386.
Braconnot. — Examen des *Prêles*; acide équisétique. *Ann. chim. et phys.*, XXXIX, 5 (1828).
Buchner. — Acide aconitique et aconitates. *Repert. für der Pharm.*, LXIII, 145.
Conrad et Guthzeit. — Acide dicarboxylglutaconique. *Soc. chim.*, XL, 122.
— Acide triméthylène-tricarbonique. *Soc. chim.*, XLV, 35.
Crasso. — Produits qui résultent de l'action de la chaleur sur l'acide citrique. *Ann. chim. et phys.* [3], I, 311.
Dessaignes. — Transformation de l'acide aconique en acide succinique. *Journ. pharm. et chim.* [3], XLIII, 254; XXXII, 50.
Guinochet. — Sur les aconitates. *Soc. chim.*, XXXVII, 519.
Henry. — Dérivés diallyliques. *Soc. chim.*, XXII, 94.
Hergt. — Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide citrique. *Soc. chim.*, XXII, 76.
Hjelt. — Acide allyléthényltricarbonique. *Soc. chim.*, XL, 214.
— Sur l'acide éthylidène-éthényltricarbonique. *Soc. chim.*, XLV, 35.
Hlasiwetz. — Acide aconitique dans l'*Achillea Millefolium*. *Jahresb. der Chem.*, 331 (1857).
Kämmerer. — Formation de l'acide aconitique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIX, 269.
Lippmann. — Présence des acides carballylique et aconitique dans les betteraves altérées. *Soc. chim.*, XXXIV, 257.
Mercadante. — Action de l'acide bromhydrique sur l'acide citrique. *Jahresb. der Chem.*, 597 (1871).
Otto. — Aconitate basique de plomb. *Soc. chim.*, I, 195.
Parsons. — Acide aconitique dans le sorgho à sucre. *Amer. chem. Journ.*, IV, 39.
Palloweck. — Préparation de l'acide aconitique. *Soc. chim.*, XXV, 461.
Pebal. — Constitution de l'acide citrique. *Ann. chim. et phys.*, XLVII, 377.
Perkin. — Action du dibromosuccinate d'éthyle sur le malonate d'éthyle. *Soc. chim.*, XLIV, 368.
Peschier. — Aconitate de chaux dans le suc d'aconit. *Journ. der Pharm. v. Trammsdorff*, V, 93; VIII, 266.
Regnault. — Sur l'acide équisétique de Braconnot. *Ann. chim. et phys.*, LXII, 208 (1836).
Schacherl. — Nouvel isomère de l'acide aconitique. *Soc. chim.*, XLVI, 354.
Wichelhaus. — Transformation de l'acide aconitique en acide carballylique. *Soc. chim.*, III, 72.

CHAPITRE II

ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE

(SÉRIE AROMATIQUE)

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{12}$

I

ACIDES $C^{18}H^{6}O^{12}$.

1° ACIDE TRIMÉSIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{6}O^{12} = C^{18}H^{6}(O^{4})(O^{4})(O^{4})$.
Atom... $C^{9}H^{6}O^{6} = C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{3}$.

SYN. — *Acide (s-trimésique).*

C.CO²H
HC 6 1 2 CH
CO²H C 5 3 C.CO²H
4 CH

FIG. 91.

L'acide trimésique a été découvert, en 1866, par Fittig, à la suite de ses recherches sur l'oxydation du mésitylène, $C^{18}H^{12}$, ou triméthylbenzine symétrique (1.3.5). Oxydé par l'acide nitrique, étendu de deux fois son volume d'eau, ce carbure fournit l'acide mésitylénique, que le mélange chromique transforme à son tour en acide tricarbonique :

$$C^{18}H^{10}O^{4} + 6O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{18}H^{6}O^{12}.$$

L'acide trimésique symétrique prend encore naissance :

1° Dans l'oxydation de l'acide uvitique ou mésidique (Baeyer), de la triéthylbenzine symétrique (Jacobsen, Friedel et Balsohn), au moyen du mélange chromique ;

2° Lorsqu'on attaque par l'acide sulfurique l'acide iso ou hydromellique (Baeyer) :

$$C^{24}H^{12}O^{24} + 3S^2H^2O^8 = 3C^2O^4 + 3S^2O^4 + C^{18}H^6O^{12};$$

3° Lorsqu'on chauffe fortement un mélange d'acide mellique et de glycérine (Baeyer) :

$$C^{24}H^6O^{24} + 3C^2O^4 + C^{18}H^6O^{12};$$

4° Par la fusion du m-bromosulfobenzoate de sodium avec le formiate de sodium (Böttinger) ;

5° Dans la polymérisation à la lumière, à l'abri du contact de l'air, de l'acide propargylique (Baeyer) :

$$3C^6H^2O^6 = C^{18}H^6O^{12}.$$

Le nitrile trimésique a été obtenu, par Jackson et Wing, en chauffant le s-benzoltrisulfonate de potassium avec du cyanure de potassium.

Piutti a réalisé la synthèse de l'éther trimésique, en faisant réagir le sodium sur un mélange d'acide formique et acétique. Au lieu d'obtenir le formylacétate d'éthyle, on ne recueille que son produit de condensation, conformément aux équations suivantes :

$$C^4H^4(C^2H^2O^4) + C^4H^4(C^4H^4O^4) + Na = H + C^4H^5NaO^2 + C^4H^4(C^6H^4O^6).$$
$$3C^4H^4(C^6H^4O^6) = 3H^2O^2 + C^4H^4(C^{18}H^6O^{12}).$$

Comme la réaction est énergique et s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène et d'oxyde de carbone, il est nécessaire de refroidir le mélange avant d'ajouter le métal ; on chauffe ensuite au bain-marie et on ajoute quantité suffisante d'acide acétique, pour redissoudre le précipité formé en premier lieu. On évapore au bain-marie les portions d'éther qui ne sont pas entrées en réaction, puis on ajoute de l'eau jusqu'à trouble persistant : l'éther trimésique se dépose en aiguilles brillantes, prismatiques, fusibles à 133 degrés. On le saponifie par la potasse.

Wislicenus ajoute goutte à goutte un mélange de poids égaux d'acétate et de formiate d'éthyle à deux fois leur poids d'éther renfermant du sodium métallique (une molécule pour une molécule d'éther acétique). Il se dégage de l'hydrogène et il se sépare une masse jaune, formée de combinaisons sodiques diverses; en décomposant ce produit par l'acide sulfurique étendu, on recueille une huile peu colorée, qui se colore par le chlore en violet, et se combine avec la phénylhydrazine comme l'éther acéto-acétique, ce qui semble indiquer qu'il y a d'abord formation d'éther formylacétique ; mais ce dernier ne peut être isolé et se transforme, par condensation, en éther trimésique. Cette marche donne un rendement supérieur à celle indiquée par Piutti.

En faisant réagir le sodium sur un mélange de formiate de méthyle et d'acétate d'éthyle, ou de formiate d'éthyle et d'acétate de méthyle, toujours en proportions équimoléculaires, on obtient un mélange de formiate de méthyle et d'acétate d'éthyle, ou de formiate d'éthyle et d'acétate de méthyle, toujours en

proportions équivalentes : il se fait un mélange de trimésate d'éthyle et de trimésate de méthyle (P.).

Pour préparer l'acide trimésique, on fait bouillir l'acide mésitylénique avec un mélange formé de 2 parties de bichromate de potassium et de 3 parties d'acide sulfurique, étendu de trois fois son volume d'eau ; lorsque l'oxydation est achevée et que l'acide a disparu, ce qui exige deux ou trois heures de chauffe, on ajoute de l'eau, on filtre et on concentre, pour entraîner de l'acide acétique. Par le refroidissement, l'acide trimésique se dépose en prismes durs et incolores; l'eau mère en abandonne encore une certaine quantité à l'éther. Si l'oxydation n'a pas été poussée assez loin, il y a en même temps, dans les liquides, de l'acide uvitique, qu'on sépare aisément. On sature par l'ammoniaque et on ajoute du chlorure de baryum, qui entraîne tout l'acide trimésique à l'état de sel barytique.

Additionnée d'acide chlorhydrique, la liqueur filtrée laisse précipiter l'acide uvitique, $C^{16}H^{6}O^{8}$.

L'acide trimésique se dépose de sa solution aqueuse en prismes assez gros, incolores, transparents, très stables. Il ne fond qu'au-dessus de 300 degrés, et se sublime, avant la fusion complète, en aiguilles incolores, sans laisser de résidu. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther. Chauffé à une haute température avec de la chaux en excès, il se dédouble en acide carbonique et en benzine :

$$C^{18}H^{6}O^{12} = 3C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}.$$

La formation de la benzine permet de réaliser la synthèse de combinaisons aromatiques, en partant de l'acétone, puisque c'est ce dernier qui sert de point de départ pour engendrer le mésitylène.

Les trimésates ont été étudiés par Fittig et Furtenbach.

Le *sel de potassium acide*, $C^{18}H^{5}KO^{12}$, cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel neutre de sodium*, $C^{18}H^{3}Na^{3}O^{12}$, est une masse cristalline, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Le *sel acide*, $C^{18}H^{5}NaO^{12}$, se sépare en lamelles brillantes, lorsqu'on ajoute une solution de carbonate sodique à une solution bouillante d'acide libre. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'eau bouillante que l'acide lui-même.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^{3}Ba^{3}O^{12} + Aq$ (à 150 degrés), cristallise en aiguilles brillantes, à peine solubles dans l'eau froide, fort peu à l'ébullition, ce qui le différencie du mésitylénate de baryum. Fittig a signalé un autre sel de baryum, $C^{18}H^{5}BaO^{12} + 2H^{2}O^{2}$, qui cristallise en aiguilles capillaires, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de zinc*, $C^{18}H^{3}Zn^{3}O^{12} + H^{2}O^{2}$, se présente sous forme de beaux prismes incolores, peu solubles.

Le *sel de nickel*, $C^{18}H^{3}Ni^{3}O^{12}$, un peu plus soluble à chaud qu'à froid, se sépare, par le refroidissement, en fines aiguilles vertes.

Le *sel de cuivre*, $C^{18}H^3Cu^3O^{12} + Aq$, est un précipité volumineux, bleu clair, fort peu soluble, même à chaud.

Le chlorure ferrique et l'azotate de plomb donnent des précipités volumineux avec le trimésate neutre de sodium, tandis que les sulfates de magnésie et de manganèse n'ont pas d'action.

Le *trimésate d'argent*, $C^{18}H^3Ag^3O^{12}$, est un sel anhydre qu'on obtient en neutralisant exactement l'acide par l'ammoniaque, et ajoutant au soluté du nitrate d'argent. Le précipité ne se fait pas immédiatement lorsqu'on opère sur une liqueur chaude et un peu étendue, mais il apparaît par le refroidissement. Il se présente en flocons formés de fines aiguilles contournées; préparé à froid, il est sous forme d'un précipité volumineux.

L'*éther triméthylique*, $3\,C^2H^2(C^{18}H^6O^{12})$, en atomes :

$$C^{12}H^{12}O^6 = C^9H^3O^6(CH^3)^3,$$

cristallise en petites aiguilles soyeuses, fusibles à 143 degrés (Piutti).

L'*éther triéthylique*, $3\,C^4H^4(C^{18}H^6O^{12})$, en atomes :

$$C^{15}H^{18}O^6 = C^9H^3O^6(C^2H^5)^3,$$

se prépare au moyen d'une dissolution alcoolique de l'acide, dans laquelle on fait passer du gaz chlorhydrique. Il cristallise, dans l'alcool, en longs prismes transparents, brillants, fusibles à 129 degrés (Fittig), à 133 degrés (Ost).

Acide chlorotrimésique.

Équiv... $C^{18}H^5ClO^{12} + H^2O^2$.
Atom... $C^9H^5ClO^6 + H^2O = C^6H^2Cl(CO^2H)^3 + H^2O$.

Le chlorure correspondant prend naissance lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'acide oxytrimésique et de perchlorure de phosphore (quatre molécules).

Il cristallise dans l'eau en tablettes, à angles aigus, fusibles à 278 degrés, sublimables en grande partie sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme.

L'amalgame de sodium le transforme en acide trimésique; avec le chlorure ferrique, il donne une coloration brun jaune.

Le *sel de baryum*, $C^{18}H^2ClBa^3O^{12} + 7\,Aq$, est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude (Ost).

2° ACIDE HÉMIMELLIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{6}O^{12}$.
Atom... $C^{9}H^{6}O^{6} = C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{3}$.
$(CO^{2}H : CO^{2}H : CO^{2}H = 1.2.3)$.

SYN. — *Acide (v-)hemimellique.*

Il prend naissance, en même temps que l'anhydride phtalique, lorsqu'on chauffe l'acide hydromellophanique avec de l'acide sulfurique. Il cristallise en aiguilles, qui fondent vers 185 degrés, en se décomposant, avec formation d'anhydride phtalique et d'acide benzoïque. Il est assez soluble dans l'eau froide, qui l'abandonne lentement, par concentration, à l'état cristallin; sa solution aqueuse concentrée est précipitée par l'acide chlorhydrique, caractère qui le différencie de l'acide phtalique.

Le *sel ammoniacal* est sous forme de cristaux rayonnés, solubles dans l'eau. La solution ne précipite pas par le chlorure de calcium; elle ne précipite par l'eau de baryte que lorsqu'elle n'est pas trop étendue; elle précipite par le sulfate de plomb et par l'acétate de cuivre. Le précipité plombique est floconneux, soluble dans l'acide acétique.

Le *sel de baryum*, desséché dans le vide, a pour formule :

$$C^{18}H^{3}O^{12}Ba^{3} + 5Aq.$$

Il cristallise en aiguilles courtes, épaisses, fort solubles dans l'eau, perdant trois équivalents d'eau à 160 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{3}Ag^{3}O^{12}$, est un précipité floconneux, anhydre, soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne, par le refroidissement, en granules cristallins (Baeyer).

3° ACIDE TRIMELLITIQUE.

Équiv... $C^{18}H^{6}O^{12}$.
Atom... $C^{9}H^{6}O^{6} = C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{3}$.
$(CO^{2}H : CO^{2}H : CO^{2}H = 1.2.4)$.

SYN. — *Acide (a-)trimellitique.*

Il a été obtenu, en 1869, par Baeyer, en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'acide hydropyromellique, $C^{20}H^{10}O^{16}$. Il se produit, en outre, dans cette réaction, de l'anhydride pyromellique et de l'acide isophtalique.

Il se forme dans les réactions suivantes :

1° Oxydation de l'acide xylidique au moyen du permanganate de potassium (Krinos) :

$$C^{18}H^{8}O^{8} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{18}H^{6}O^{12},$$

l'acide xylidique étant un produit d'oxydation du pseudo-cumol (1.2.4);

2° Oxydation de la colophane par l'acide azotique dilué (Schreder); de l'acide alizarine-carbonique, $C^{30}H^8O^{12}$, par le même agent (Hammerschlag); ou encore, en chauffant à 240 degrés l'acide isobutyltoluique, $C^{24}H^{16}O^4$, avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,2 (Effront);

3° Lorsqu'on attaque, à l'ébullition, l'acide cyanotéréphtalique par une lessive de potasse (Ahrens) :

$$C^{16}H^5(C^2Az)O^8 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{18}H^6O^{12};$$

4° Lorsqu'on soumet à la fusion un mélange d'α-sulfonaphtalate de potassium sec avec du formiate de sodium, d'après la méthode générale de V. Meyer (Rée).

Pour préparer l'acide trimellique, on prend pour point de départ la colophane, qu'on oxyde avec de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau (voy. *Acide isophtalique*). Le rendement est de 6 pour 100 (S.).

L'acide trimellique cristallise en croûtes mamelonnées, qui fondent à 216 degrés, avec formation d'anhydride; il n'est pas sublimable, mais distille en donnant des gouttelettes huileuses d'anhydride, qui se solidifient en petites aiguilles groupées en mamelons (Krinos). Il est assez soluble dans l'eau et dans l'éther.

Traité par la soude fondante, il se dédouble en acide carbonique et en benzine, accompagnés d'un peu de diphényle (Barth et Schreder).

Le *trimellate de baryum*, $C^{18}H^3Ba^3O^{12} + 2H^2O^2$, s'obtient en saturant l'acide par l'ammoniaque et précipitant le soluté par le chlorure de barynm.

Il est en mamelons peu solubles dans l'eau ; desséché dans le dessiccateur, il ne retient que trois équivalents d'eau ; il ne devient anhydre qu'au-dessus de 160 degrés (S.).

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^3Ag^3O^{12}$, est un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau (S.).

L'*anhydride*, $C^{18}H^4O^{10}$, qu'on obtient en soumettant l'acide à la distillation, est en cristaux fusibles à 157-158 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. Avec la potasse étendue, il reproduit son générateur. Saturé par la chaux, puis distillé, il fournit de la benzine.

Acide sulfotrimellique.

Équiv... $C^{18}H^6S^2O^{18}$.
Atom ... $C^9H^6SO^9 = (CO^2H)^3.C^6H^2.SO^3H$.

$(CO^2H : CO^2H : CO^2H : SO^3H = 1.2.4.5)$.

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours, au bain-marie, le sel de potassium de l'acide sulfamine-xylidique avec 2,25 de permanganate de potassium, ce sel est oxydé ; on ajoute de l'alcool pour précipiter l'excès de réactif, on filtre, on acidifie par l'acide acétique et on précipite par l'acétate de plomb.

Décomposé par l'hydrogène sulfuré, le sel plombique fournit un mélange d'acide sulfamine-trimellique et le sel de potassium de l'acide sulfotrimellique. Ce dernier se sépare de la solution aqueuse en prismes courts, à côté d'une petite quantité de fines aiguilles d'un sel acide dont on le sépare par cristallisation, l'eau mère retenant l'acide sulfamine-trimellique.

L'acide sulfotrimellique cristallise en prismes transparents, épais, assez solubles dans l'eau. Fondu avec la potasse, il se transforme en *acide oxytrimellique*.

II

ACIDES $C^{20}H^8O^{12}$.

ACIDE ISOPHTALACÉTIQUE.

Équiv... $C^{20}H^8O^{12} = C^{16}H^6(C^4H^4O^4)O^8$.
Atom... $C^{10}H^8O^6 = (CO^2H)^2.C^6H^3.CH^2CO^2H$.

Fig. 92.

On prend pour point de départ la triéthylbenzine préparée par l'action de l'éthylène sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, suivant la méthode de Friedel.

On la fait bouillir dans un appareil à reflux, avec un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il se produise un dépôt cristallin au sein de l'huile surnageant le mélange chromique. Lorsque ce dépôt est devenu assez abondant, on le sépare par filtration, on le lave à l'eau et on le sèche entre des doubles de papier. Pour achever de le purifier, on le dissout dans l'ammoniaque et on précipite par un acide la solution ammoniacale filtrée.

L'acide isophtalylacétique est en aiguilles incolores, assez grandes, sublimables avant d'entrer en fusion; le point de fusion, difficile à déterminer, est supérieur à 270 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^5Ag^3O^{12}$, se prépare par double décomposition. L'eau bouillante le dissout et l'abandonne, par le refroidissement, en lamelles cristallines.

L'*acide isophtalylacétique* résulte d'une oxydation incomplète de la triéthylbenzine :

$$C^{12}H^3(C^4H^5)^3 + 15\,O^2 = 2\,C^2O^4 + 5\,H^2O^2 + C^{20}H^8O^{12}.$$

Une oxydation complète conduit à l'acide trimésique de Fittig :

$$C^{12}H^3(C^4H^5)^3 + 18\,O^2 = 3\,C^2O^4 + 6\,H^2O^2 + C^{18}H^6O^{12}.$$

A la formule $C^{20}H^8O^{12}$ répondent plusieurs acides mixtes : les acides naphtoxalique, dioxynaphtalique, oxyméthylbenzoyldicarbonique.

III

ACIDES $C^{22}H^{10}O^{12}$.

1° ACIDE PHÉNYLCARBOXYSUCCINIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^6 = C^6H^5.CH(CO^2H).CH(CO^2H)^2$.

L'éther correspondant a été préparé synthétiquement par Spiegel en faisant réagir l'éther malonique sodé sur l'éther phénylchloracétique :

$$2\,C^4H^4(C^6H^3NaO^8) + C^4H^2Cl(C^{12}H^5)O^4 = NaCl + 3\,C^4H^4(C^{22}H^{10}O^{12}).$$

L'acide libre, qui est très soluble dans l'eau, fond à 191 degrés et se dédouble en acide carbonique et en acide phénylsuccinique :

$$C^{22}H^{10}O^{12} = C^2O^4 + C^8H^5(C^{12}H^5)O^8.$$

2° ACIDE BENZYLMALON-O-CARBONIQUE.

Équiv... $C^{22}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{11}H^{10}O^{12} = CO^2H.C^6H^4.CH^2.CH(CO^2H)^2$.

L'éther diéthylique de cet acide a été préparé par Wislicenus en ajoutant peu à peu de la limaille de zinc dans un mélange formé de 1 partie d'éther phtalylmalonique, 20 parties d'acide acétique et 1 partie d'eau. Après un chauffage de quelques heures au bain-marie, on ajoute 400 centimètres cubes d'eau bouillante et on filtre : par le refroidissement, l'éther se dépose à l'état cristallin ; on le saponifie par la potasse, la solution alcaline est acidifiée et agitée avec de l'éther. Il cristallise dans l'eau en prismes déliés, brillants, peu solubles dans l'eau fraîche.

Chauffé graduellement, l'acide libre se ramollit vers 160 degrés et se liquéfie lentement à 170 degrés, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide hydrocinnamocarbonique, $C^{20}H^{10}O^8$.

Le *sel d'argent* est un précipité peu soluble dans l'eau bouillante, devenant cristallin avec le temps.

L'*éther monoéthylique*, $C^4H^4(C^{22}H^{10}O^{12})$, en atomes :

$$C^{13}H^{14}O^4 = CO^2H.C^6H^4.CH^2.CH(CO^2H).CO^2.C^2H^5,$$

s'obtient en traitant l'éther diéthylique par une quantité calculée de potasse caustique. C'est un liquide huileux, peu soluble dans l'eau; il joue le rôle d'un acide bibasique.

La *combinaison potassique*, $C^4H^4(C^{22}H^8K^2O^{12})$, se dépose dans l'alcool en petits cristaux brillants.

Le *sel argentique*, $C^4H^4(C^{22}H^8Ag^2O^{12})$, est un précipité pulvérulent, fort peu soluble, devenant peu à peu cristallin.

L'*éther diéthylique*, $2C^4H^4(C^{22}H^{10}O^{12})$, en atomes :

$$C^{15}H^{18}O^6 = CO^2H.C^6H^4.CH.CH^2;CH(CO^2.C^2H^5)^2,$$

cristallise en aiguilles fusibles à 86 degrés (W.). Il exige 2230 parties d'eau pour se dissoudre à la température de 17 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. C'est un acide monobasique.

La *combinaison sodique*, $2C^4H^4(C^{22}H^9NaO^{12})$ (à 100 degrés), est une poudre cristalline.

L'*éther triéthylique*, $3C^4H^4(C^{22}H^{10}O^{12})$, en atomes :

$$C^{17}H^{22}O^6 = C^{11}H^7O^6(C^2H^5)^3,$$

se prépare au moyen du sel d'argent, de l'acide diéthylique et de l'iodure d'éthyle. Il passe vers 250 degrés sous une pression de 45 millimètres.

V

ACIDES $C^{24}H^{12}O^{12}$.

ACIDE CARBOPHÉNYLGLUTARIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{12}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^6 = CO^2H.CH^2.CH(C^6H^5).CH(CO^2H)^2$.

Lorsqu'on abandonne pendant cinq à six jours un mélange de cinnamate d'éthyle et de sodomalonate d'éthyle dans l'alcool absolu, ou qu'on chauffe le tout au bain-marie pendant six heures, en tubes scellés, on peut extraire par l'éther du produit de la réaction un liquide huileux, bouillant vers 305-310 degrés en s'altérant, ou sans décomposition vers 213-215 degrés, sous une pression de 15 millimètres. C'est un éther triéthylique, répondant à la formule $C^{36}H^{24}O^{12}$; l'eau de baryte le saponifie à chaud (A. Michael).

L'acide libre est un liquide huileux, soluble dans l'éther. Il perd de l'acide carbonique à 110 degrés et se convertit en *acide phénylglutarique*, $C^{22}H^{12}O^{8}$:

$$C^{24}H^{12}O^{12} - C^{2}O^{4} = C^{22}H^{12}O^{8} = C^{10}H^{7}(C^{12}H^{5})O^{8}.$$

BIBLIOGRAPHIE

Ahrens. — Transformation de l'acide cyanotéréphtalique en acide mellique. *Deuts. chem. Gesell.*, XIX, 2338.

Baeyer. — Oxydation par l'acide nitrique. *Soc. chim.*, X, 132.

— Acide mellique et ses transformations. *Soc. chim.*, XIII, 540.

— Condensation de l'acide propargylique. *Soc. chim.*, XLVII, 59.

Balsohn et Friedel. — Oxydation de la triéthylbenzine : acide trimésique. *Soc. chim.*, XXXIV, 635.

Barth et Schreder. — Action de la soude caustique sur quelques acides organiques. *Soc. chim.*, XXXIV, 116.

Böttinger. — Dérivés bi et trisubstitués de la benzine. *Soc. chim.*

Effront. — Transformation de l'acide isobutyltoluylique en acide mellique. *Soc. chim.*, XLV, 471.

Fittig. — Recherches sur le mésitylène : acide trimésique. *Soc. chim.*, VIII, 51.

Fittig et Furtenbach. — Produits d'oxydation du mésitylène. *Soc. chim.*, X, 40.

Hammeschlag. — Oyxdation de l'acide alizarine-carbonique. *Soc. chim.*, XXX, 399.

Jackson et Wing. — Nitrile trimésique. *Deuts. chem. Gesell.*, XIX, 900.

Jacobsen. — Oxydation du mésitylène. *Deuts. chem. Gesell.*, VII, 1435; *Soc. chim.*, XXIV, 72.

Krinos. — Transformation de l'acide xylidique en acide trimellique. *Soc. chim.*, XXX, 220.

Michael (A.). — Acide carbophénylglutarique. *Soc. chim.*, XLVIII, 520.

Ost. — Acide chlorotrimésique. *Journ. f. prakt. Chem.*, XV, 314.

Piutti. — Synthèse de l'éther trimésique. *Soc. chim.*, XLVIII, 298.

Rée. — Acides β-sulfonaphtalique, β-oxynaphtalique et β-chlorophtalique. *Soc. chim.*, XLVII, 534.

Schreder. — Oxydation de la colophane : préparation de l'acide mellique. *Soc. chim.*, XXII, 466.

Spiegel. — Acide phénylcarboxylsuccinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXIX, 31.

Wislicenus. — Réduction de l'éther phtalylmalonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXLII, 32.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{12}$.

I

ACIDES $C^{30}H^{10}O^{12}$.

ACIDE DIPHÉNYLTRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{30}H^{10}O^{12}$.
Atom... $C^{15}H^{10}O^{6} = C^{6}H^{5}.C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{3}$.

Fig. 93.

On fait fondre, à la plus basse température possible, 1 partie d'acide diphénylacétone-dicarbonique avec 6 à 7 parties de potasse, additionnée de quelques gouttes d'eau :

$$C^{30}H^{8}O^{10} + H^{2}O^{2} = C^{30}H^{10}O^{12}.$$

Pour extraire l'acide formé, on précipite par l'acide chlorhydrique, on reprend le précipité par l'eau de baryte, on fait passer dans le soluté un courant d'acide carbonique, on filtre et on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique. Dans cette réaction, il se forme aussi de l'acide oxyisopropyldiphénylacétone-dicarbonique (Bamberger et Hooker).

L'acide diphényltricarbonique est une poudre cristalline, très stable, car il résiste à une température de 270 degrés. Il est peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool, davantage encore dans l'éther.

Chauffé au rouge avec de la chaux, il fournit du diphényle.

Le *sel de baryum* est soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{30}H^{7}Ag^{3}O^{12}$, est un précipité pulvérulent, qui se boursoufle chaud comme les serpents de Pharaon.

II

ACIDES $C^{32}H^{12}O^{12}$.

ACIDE DIPHÉNYLMÉTHANE-TRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{32}H^{12}O^{12} + H^2O^2 = C^{32}H^{12}(O^4)(O^4)(O^4) + H^2O^2$.
Atom... $C^{16}H^{12}O^6 + H^2O = (CO^2H.C^6H^4)^2.CH.CO^2H + H^2O$.

On chauffe pendant huit à dix heures, à 170 degrés, l'anhydride de l'acide benzhyroltricarbonique, $C^{32}H^{12}O^{14}$, avec du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique à 50 pour 100 (Graebe et Juillard).

Il se dépose dans l'eau en cristaux fusibles à 218-220 degrés, mais en s'altérant partiellement. 100 parties d'eau à 25 degrés en dissolvent 0,095; il perd son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique, et se transforme, lorsqu'on le chauffe seul vers 250-270 degrés, ou à 100 degrés avec de l'acide sulfurique, en un corps qui a pour formule $C^{32}H^8O^8$:

$$C^{32}H^{12}O^{12} = 2H^2O^2 + C^{32}H^8O^8.$$

Ce composé donne dans l'alcool des cristaux rouges, fusibles à 260-261 degrés, solubles dans les lessives alcalines chaudes.

L'*éther triméthylique*, $3C^4H^4(C^{32}H^{12}O^{12})$, en atomes:

$$C^{19}H^{18}O^6 = C^{16}H^9O^6(CH^3)^3,$$

se prépare avec l'acide libre et l'esprit de bois, en présence de l'acide chlorhydrique. Il fond à 145 degrés (G. et J.).

III

ACIDES $C^{34}H^{14}O^{12}$.

ACIDE DIPHÉNYLÉTHANE-TRICARBONIQUE.

Équiv... $C^{34}H^{14}O^{12} = C^{34}H^{14}(O^4)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{17}H^{14}O^6 = (CO^2H.C^6H^4)^2.C(CH^3).CO^2H$.

Il prend naissance lorsqu'on attaque à l'ébullition une solution aqueuse de dicrésylpropionate de sodium par le permanganate de potassium. On ajoute un peu d'alcool pour enlever l'excès d'oxydant; l'addition d'une quantité calculée d'acide sulfurique dans la liqueur concentrée détermine la précipitation d'une masse incolore, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'acide diphényléthane-tricarbonique est en cristaux brillants, fusibles à 253-255 degrés; il est fort peu soluble dans l'eau, assez soluble à chaud dans l'alcool, très soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Il est très stable, car il n'est pas attaqué par l'acide nitrique, même à chaud; chauffé avec quatre fois son poids de chaux sodée, il donne du diphényléthane; chauffé au bain d'huile, à 280 degrés, il perd seulement une molécule d'acide carbonique et se convertit en acide diphényléthane-dicarbonique, $C^{32}H^{14}O^8$.

Le *sel neutre de baryum* est à peine soluble dans l'eau, même à l'ébullition.
Le *sel acide* est un précipité cristallin.
Le *sel d'argent*, $C^{34}H^{11}Ag^3O^{12}$, est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau chaude (H.).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{12}$.

Bamberger et Hoocker. — Recherches sur le rétène : acide diphényltricarbonique. *Soc. chim.*, XLVI, 133.
Graebe et Juillard. — Acide diphénylméthane-tricarbonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXLII, 235.
Haiss. — Contribution à l'étude de l'acide dicrésylpropionique; acide diphényléthane-tricarbonique. *Soc. chim.*, XXXIX, 85.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-36}O^{12}$.

ACIDE PHÉNÉNYLTRIBENZOÏQUE.

Équiv... $C^{54}H^{18}O^{12} = C^{54}H^{18}(O^4)(O^4)(O^4)$.
Atom... $C^{27}H^{18}O^6 = C^6H^3(C^6H^4.CO^2H)^3$.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés pendant trois quarts d'heure l'acide phtalylacétique avec soixante fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide carbonique et le soluté se colore en brun; ce dernier, abandonné au contact de l'air, laisse précipiter un corps brun verdâtre, qui se forme immédiatement par une addition d'acide acétique. Ce précipité cristallise dans la nitrobenzine en aiguilles jaunes, fusibles au-dessus de 300 degrés. Il se produit d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^6O^8 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{18}H^4O^2.$$

On le rencontre également dans les eaux mères nitrobenziniques provenant de la préparation de l'acide phtalylacétique.

La formule de ce corps est incompatible avec ses propriétés physiques et chimiques. En effet, il ne fond pas encore à 447 degrés, il ne fixe ni le brome, ni l'hydrogène naissant, et la potasse est sans action à 100 degrés ; mais, si on le fond avec la potasse, en présence d'un peu d'eau, il devient brun et on obtient un produit complètement soluble dans l'eau ; la solution alcaline fournit avec les acides un précipité coloré, soluble dans l'ammoniaque. Le résidu de la solution ammoniacale, traité par digestion avec l'alcool étendu, laisse comme résidu une poudre cristalline; cette dernière est-elle purifiée par le même traitement, puis dissoute dans l'acide acétique, une affusion d'eau bouillante, quatre à cinq volumes, fournit des prismes volumineux, fusibles à 259-261 degrés, peu solubles dans la benzine et le chloroforme, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. C'est un acide qui a pour composition $C^{18}H^{6}O^{4}$, dont le *sel sodique* a pour formule $C^{18}H^{5}NaO^{4}$; le *sel d'argent*, $C^{18}H^{5}AgO^{4}$, est un précipité blanc.

Le poids moléculaire de cet acide n'a pu être établi par la densité de vapeur, car le corps se charbonne en partie à 447 degrés; comme son générateur, il ne s'unit pas à l'hydrogène.

Sa distillation, à travers une colonne de chaux portée au rouge, fournit la triphénylbenzine de Heine et Engler, ce qui semble indiquer que sa formule doit être triplée :

$$3\,C^{18}H^{6}O^{4} = C^{54}H^{18}O^{12}.$$

C'est l'acide phénényltribenzoïque de Gabriel et Michael.

On peut admettre que le corps jaune, qui renferme les éléments de l'eau en moins, est la tribenzoylène-benzine :

$$C^{54}H^{12}O^{6} + 3\,H^{2}O^{2} = C^{54}H^{18}O^{12}\,;$$

en atomes :

$$C^{6}(C^{6}H^{4}.CO)^{3} + 3\,H^{2}O = C^{27}H^{18}O^{6}\ (1).$$

(1) Gabriel et Michael, *Action des agents déshydratants sur les anhydrides d'acides.* (*Soc. chim.*, XXX, 565; XXXII, 93).

CHAPITRE III

ACIDES POLYBASIQUES A FONCTION SIMPLE ET RICHES EN OXYGÈNE.

Les acides qui renferment seize, vingt, vingt-quatre équivalents d'oxygène sont le plus souvent des acides à fonctions complexes. Cependant quelques-uns sont des acides à fonction simple ; dans ce dernier cas, leurs propriétés et leurs réactions sont analogues à celles des acides bibasiques et tribasiques. Il en est de même de leur mode de formation.

I. — **Acides tétrabasiques.**

Acide méthane-tétracarbonique (?)................	
. . . .	. . . . .
Acide isoallylène-tétracarbonique.................	$C^{14}H^{8}O^{16}$.
— méthène-dimalonique.......................	$C^{14}H^{8}O^{16}$.
— hydromellique (3 isomères)..................	$C^{20}H^{10}O^{16}$.
— préhnitique (2 isomères)....................	$C^{20}H^{6}O^{16}$.
. . . .	. . . . .
Acide ortho-xylylendimalonique (2 isomères).........	$C^{28}H^{14}O^{16}$.
— benzyldicarboxylglutaconique (1 isomère)......	$C^{28}H^{12}O^{16}$.
— naphtaline-tétracarbonique..................	$C^{28}H^{8}O^{16}$.

II. — **Acides pentabasiques.**

Acide propargylpentacarbonique....................	$C^{16}H^{8}O^{20}$.
. . . .	. . . . .
Acide benzolpentacarbonique......................	$C^{22}H^{6}O^{20}$.

III. — **Acides hexabasiques.**

Acide hydromellique (1 isomère)...................	$C^{24}H^{12}O^{24}$.
— mellique.................................	$C^{24}H^{12}O^{24}$.

I

ACIDES TÉTRABASIQUES.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{16}$.

I. — Acide isoallylène-tétracarbonique.

Équiv... $C^{14}H^{8}O^{16} = C^{14}H^{8}(O^{4})^{4}$.
Atom... $C^{7}H^{8}O^{8} = C^{3}H^{4}(CO^{2}H)^{4}$.

L'éther de cet acide a été obtenu par Bischoff en faisant réagir l'éther éthényltricarbonique sodé sur l'éther monochloracétique (1) :

$$3\,C^{4}H^{4}(C^{10}H^{5}NaO^{12}) + C^{4}H^{4}(C^{4}H^{3}ClO^{4}) = NaCl + 4\,C^{4}H^{4}(C^{14}H^{8}O^{16}).$$

Le même corps a été préparé en transformant l'éther cyanosuccinique en acide cyanotricarballylique, qu'on peut considérer comme le mononitrile de l'acide isoallylène-tétracarbonique.

Ce nitrile, qui prend naissance dans la préparation de l'éther cyanosuccinique, se prépare régulièrement de la manière suivante : à 10 grammes d'éther cyanosuccinique pur, on ajoute 1,5 de sodium dissous dans 30 grammes d'alcool absolu, et on chauffe le tout au bain-marie, dans un appareil à reflux, avec 7 grammes d'éther monochloracétique, jusqu'à neutralisation du produit au tournesol ; en distillant le produit de la réaction sous pression réduite, vers 200-215 degrés, on obtient un corps qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool, jusqu'à ce que le point de fusion soit de 40-41 degrés. L'acide cyanotricarballylique prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2\,C^{4}H^{4}[C^{8}H^{4}Na(C^{2}Az)O^{8}] + C^{4}H^{4}(C^{4}H^{3}ClO^{4}) = NaCl + 3\,C^{4}H^{4}[C^{12}H^{7}(C^{2}Az)O^{12}].$$

C'est un beau corps cristallisé, susceptible de donner des dérivés sodiques avec lesquels on peut effectuer la synthèse d'acides tricarbonés, comme celle des acides méthyléthényltricarbonique de Bischoff, éthyléthényltricarbonique, etc. (2).

(1) Bischoff, *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXIV, 61.
(2) Barth, *Synthèses opérées à l'aide de l'éther cyanosuccinique.* (*Soc. chim.*, I, 302 [1889]).

II. — Acide méthène-dimalonique.

Équiv... $C^{14}H^8O^{16} = C^2(C^6H^4O^8)^2$.

Atom... $C^7H^8O^8 = \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \Big\rangle CH.CH^2.CH \Big\langle \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H. \end{matrix}$

On fait réagir 23 grammes de sodium sur 160 grammes d'éther malonique additionné de 1500 grammes d'éther anhydre; on ajoute au produit de la réaction 80gr,5 d'éther méthylique chloré bouillant à 59°,5. La réaction est si énergique que l'éther entre en ébullition; on la termine au bain-marie. On dissout le chlorure de sodium avec de l'eau, on décante la solution éthérée, on la dessèche et on chasse l'éther. On obtient ainsi un liquide huileux, qu'on dissout dans l'alcool absolu et qu'on traite par le sodium; il se sépare une masse saline, déliquescente, et le liquide abandonne à la dissolution, entre 238 et 243 degrés, l'éther diméthoxydiméthylmalonique. La masse saline, formée en même temps que ce dernier, est neutralisée par l'acide chlorhydrique, épuisée par l'éther pour enlever le composé éthéré qui l'accompagne encore, puis précipitée par le chlorure de baryum. Décomposé par une quantité calculée d'acide sulfurique, le précipité donne un soluté qu'on ne peut évaporer que dans le vide, car il se dégage déjà de l'acide carbonique à une douce chaleur.

Le résidu est une masse porcelanée, inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau, susceptible de cristalliser dans l'alcool absolu. C'est l'acide méthène-dimalonique. Il se décompose à 108 degrés avec effervescence. Ses sels alcalins, qui sont cristallisables, sont très solubles, déliquescents (Kleber).

Les *sels de calcium, de baryum, de plomb*, $C^{14}H^4M^4O^{16} + 2H^2O^2$, sont des précipités qu'on prépare par double décomposition.

Les *sels acides* des métaux alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, précipitables par l'alcool, dédoublables partiellement en sels neutres et en acide libre.

L'*éther éthylique*, $4C^4H^4(C^{14}H^8O^{16})$, en atomes :

$$C^3H^4(CO^2.C^2H^5)^4,$$

qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le sel barytique, délayé dans l'alcool absolu, est un liquide distillant dans le vide à 140 degrés. Il donne avec le sodium un dérivé sodique que l'iodure d'éthyle transforme en *éther méthyl-méthène-dimalonique*, liquide qui distille dans le vide à 245-250 degrés.

Chauffé vers 180 degrés, l'acide méthène-dimalonique perd deux molécules d'acide carbonique et il reste de l'acide glutarique ou acide pyrotartrique normal, fusible à 97 degrés :

$$C^{14}H^8O^{16} = 2C^2O^4 + C^{10}H^8O^8.$$

Acide dicarboxyglutarique.

L'*acide dicarboxyglutarique*, sans doute identique avec le précédent, a été obtenu par Guthzeit et Dressel en saponifiant par la potasse concentrée et chaude l'éther dicarboxyglutarique, obtenu lui-même en réduisant le dicarboxy-

glutaconate d'éthyle. Cet éther, qui bout sans décomposition à 200-203 degrés, sous la pression de 15 millimètres, est un liquide épais, huileux, incolore, ayant pour densité 1,116 à 15 degrés. L'acide libre fond à 168-170 degrés, en perdant de l'acide carbonique pour se transformer en acide glutarique.

L'éther dicarboxyglutarique a été signalé par Perkin comme produit de condensation de l'aldéhyde formique avec le malonate d'éthyle, et désigné par ce chimiste sous le nom de *propane-tétracarbonate d'éthyle*.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{16}$.

I. — Acide hydropyromellique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{16} = C^{20}H^{10}(O^4)^4$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^8 = C^6H^6(CO^2H)^4$.

On ajoute de l'amalgame de sodium à une solution aqueuse de pyromellate d'ammonium; vers la fin de la réaction, on chauffe, on passe, on neutralise par l'acide acétique, on précipite par l'acétate de plomb et on décompose le sel plombique par l'hydrogène sulfuré (Baeyer).

C'est un acide sirupeux, incolore, qui se concrète peu à peu en une masse cristalline, hygroscopique, non déliquescente, très soluble dans l'eau. Chauffés graduellement, ces cristaux fondent en un liquide incolore, qui se boursoufle ensuite; à une température plus élevée, il se dégage des gaz et on recueille un liquide incolore, qui cristallise et fond facilement; il reste dans la cornue une masse jaune, peu soluble dans l'eau, que la chaleur charbonne.

L'acide hydropyromellique n'est pas précipité à froid par l'acétate de baryum; à chaud, il se dépose une poudre floconneuse qui disparaît rapidement à froid.

L'eau de baryte donne un précipité amorphe, que la chaleur contracte peu à peu.

L'acétate de manganèse, même en solution concentrée, ne fournit aucun précipité à froid; à l'ébullition, il se fait un précipité floconneux qui disparaît par le refroidissement.

Les *hydropyromellates* ressemblent aux hydromellates, à cela près qu'ils sont un peu plus solubles dans l'eau (B.).

Traité par l'acide sulfurique, l'acide hydropyromellique engendre un corps insoluble dans l'éther, l'anhydride pyromellique; un acide soluble dans l'éther, l'*acide trimellique*, $C^{18}H^6O^{12}$; en outre, il se forme de l'acide isophtalique (B.).

II. — Acide isohydropyromellique.

Équiv... $C^{20}H^{10}H^{16} = C^{20}H^{10}(O^4)^4$.
Atom... $C^{10}H^{10}O^8 = C^6H^6(CO^2H)^4$.

Il se forme lorsqu'on fait agir l'amalgame de sodium sur l'acide isopyromellique, neutralisé par l'ammoniaque. On termine l'opération comme ci-dessus (Baeyer).

Bien qu'il soit très soluble dans l'eau, l'éther l'enlève à sa solution aqueuse. Il fond en un liquide incolore qui, à une température peu élevée, dégage des produits gazeux et fournit un produit distillé insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, ayant l'odeur de l'acide hydrobenzoïque.

La solution concentrée donne :

Avec l'acétate de baryum et l'eau de baryte, un précipité amorphe, soluble dans beaucoup d'eau;

Avec l'acétate de manganèse, mais seulement à chaud, un précipité qui se redissout rapidement par un léger abaissement de température;

Avec l'acétate de plomb, un précipité amorphe, soluble dans une grande quantité d'eau.

Le nitrate d'argent ne précipite pas l'acide, mais bien le sel ammoniacal. C'est un précipité blanc, composé de petites aiguilles qui se colorent à la lumière; il brunit à chaud, puis détone.

Il est remarquable que cet acide hydrogéné, comme ses congénères, cristallise moins bien que son générateur, et fournit des sels plus solubles.

Chauffé avec 5 parties d'acide sulfurique, il dégage des gaz en abondance, engendre de l'acide benzoïque qui se sublime, ainsi qu'une quantité considérable d'anhydride phtalique. En chauffant jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux, ajoutant de l'eau et agitant avec de l'éther, ce dernier laisse à l'évaporation une masse brune, qu'on reprend par l'eau et qu'on additionne d'eau de baryte. Il y a formation de trois sels barytiques : un sel insoluble, l'isopyromellate de baryum; un sel facilement soluble, l'isophtalate; un sel de solubilité moyenne, qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit l'*acide hémimellique*, $C^{18}H^6O^{12}$. L'équation suivante rend compte de la formation de l'acide isopyromellique :

$$C^{20}H^{10}O^{16} + 2S^2H^2O^8 = 4H^2O^2 + 2S^2O^4 + C^{20}H^6O^{16}.$$

L'acide isopyromellique perd ensuite de l'acide carbonique pour engendrer :

1° L'acide hémimellique, $C^{18}H^6O^{12}$:

$$C^{20}H^6O^{16} = C^2O^4 + C^{18}H^6O^{12};$$

2° L'acide phtalique, $C^{16}H^6O^8$, ainsi que l'acide isophtalique :

$$C^{20}H^6O^{16} = 2C^2O^4 + C^{16}H^6O^8;$$

3° L'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$:

$$C^{20}H^6O^{16} = 3C^2O^4 + C^{14}H^6O^4.$$

III. — Acide hydropréhnitique.

Équiv .. $C^{20}H^{10}O^{16}$.
Atom... $C^{40}H^{10}O^8$.

Obtenu par Baeyer en traitant par l'amalgame de sodium l'acide préhnitique, $C^{20}H^6O^{16}$ (Baeyer).

Masse sirupeuse, gommeuse, très soluble dans l'eau.

Traité par 5 parties d'acide sulfurique, il laisse dégager de l'acide carbonique, avec production d'acide préhnitique et isophtalique.

IV. — Acide hydromellophanique.

Équiv... $C^{20}H^{10}O^{16}$ (?).
Atom... $C^{10}H^{10}O^{8}$ (?).

Obtenu par Baeyer en attaquant l'acide mellophanique, $C^{20}H^{6}O^{16}$, par l'amalgame de sodium.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{16}$.

Les acides qui répondent à cette formule sont des acides mixtes :

1° L'acide dioxyquinondicarbonique, $C^{16}H^{4}O^{16}$;

2° L'acide dioxyphénylacétodicarbonique, $C^{20}H^{8}O^{16}$.

Les acides tétrabasiques correspondants ne sont pas connus.

IV

ACIDES $C^{2n}H^{2n-14}O^{16}$.

I. — Acide préhnitique.

Équiv... $C^{20}H^{6}O^{16} = C^{20}H^{6}(O^{4})^{4} + 2H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{10}H^{6}O^{8} = C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{4} + 2H^{2}O$.

Syn. — *Acide (v-)benzoltétracarbonique.*

Fig. 94.

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il a été trouvé en 1871 parmi les produits qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur les acides hydro ou isohydropyromelliques :

$$C^{20}H^{10}O^{16} + 2S^{2}H^{2}O^{8} + 2S^{2}O^{4} + 4H^{2}O^{2} + C^{20}H^{6}O^{16}.$$

Il se forme encore :

1° Lorsqu'on oxyde la (v-)tétréthylbenzine au moyen du permanganate de potassium (Galle) :

$$C^{12}H^2(C^4H^5)^4 + 24\,O^2 = 4\,C^2O^4 + 8\,H^2O^2 + C^{20}H^6O^{16};$$

2° Lorsqu'on abandonne, pendant un mois, le même carbure d'hydrogène (préhnitène) avec une solution aqueuse de permanganate; avec l'acide azotique, on n'obtient qu'un acide monobasique, l'*acide préhnitylique* de Jacobsen (Thöl).

Pour préparer l'acide préhnitique, on attaque l'acide hydro ou isohydropyromellique par 5 parties d'acide sulfurique, on chauffe jusqu'à ce que la moitié de ce dernier ait disparu, on ajoute de l'eau, on agite avec de l'éther et on reprend l'extrait éthéré par l'eau froide. On filtre pour séparer l'acide trimésique, qui reste en grande partie indissous; on répète ce traitement pour effectuer la séparation complète, on neutralise la liqueur filtrée par l'ammoniaque et on précipite par l'acétate de plomb; en décomposant ce précipité par l'hydrogène sulfuré et en concentrant la liqueur filtrée, il se dépose une bouillie cristalline d'acide préhnomalique, $C^{20}H^8O^{18}$. Les eaux mères sont précipitées par le chlorure de baryum : le précipité entraîne en partie l'acide préhnitique, tandis que la liqueur filtrée retient l'*acide mellophanique*. Le liquide filtré, débarrassé de sa baryte par l'acide sulfurique, est évaporé à siccité, le résidu est repris par l'eau, et le soluté, chauffé de nouveau avec le chlorure de baryum, donne un nouveau précipité. On dissout le tout dans l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, et on agite la solution plusieurs fois avec de l'éther, jusqu'à ce que ce dernier n'abandonne plus d'acide préhnomalique à l'évaporation. La solution aqueuse, convenablement évaporée, laisse déposer l'acide préhnitique, l'acide mellophanique restant dissous.

PROPRIÉTÉS.

L'acide préhnitique cristallise en prismes volumineux, mal définis, ressemblant au minéral connu sous le nom de *préhnite* (silicate double d'alumine et de chaux). Il renferme deux molécules d'eau, qu'il perd lorsqu'on le chauffe graduellement; puis il fond vers 240 degrés, en se transformant en anhydride. Bien qu'il soit très soluble dans l'eau, il est enlevé par l'éther à sa solution aqueuse.

Traité par l'amalgame de sodium, il se transforme en *acide hyropréhnitique*, $C^{20}H^{10}O^{16}$.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^5KO^{16} + H^2O^2$, est en gros cristaux, solubles dans l'eau.

L'acide libre ne précipite que lentement à froid par le chlorure de baryum,

tandis que le précipité se forme instantanément à chaud. Ce sel, qui est formé de prismes rhombiques, a pour formule :

$$C^{20}H^5BaO^{16} + 3\,Aq \text{ ou } + 2\,H^2O^2.$$

Le *sel bibarytique*, $C^{20}H^4Ba^2O^{16} + H^2O^2$, cristallise en aiguilles.

Le *sel plombique*, $C^{20}H^2Pb^4O^{16}$, est en aiguilles insolubles dans l'eau.

L'*éther tétraméthylique*, $4\,C^2H^2(C^{20}H^6O^{16})$, en atomes :

$$C^{14}H^{14}O^8 = C^{10}H^2O^8(CH^3)^4,$$

se prépare en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le sel d'argent. Il cristallise en aiguilles courtes, concentriques, sublimables, fusibles à 104-108 degrés, se concrétant vers 75 degrés.

L'*anhydride*, qui est cristallin, fond vers 239 degrés, et peut être distillé sans décomposition.

II. — Acide α-mellophanique.

Équiv... $C^{20}H^6O^{16} = C^{20}H^6(O^4)$.
Atom... $C^{10}H^6O^8 = C^6H^2(CO^2H)^4$.
$(CO^2H : CO^2H : CO^2H : CO^2H = 1.2.3.5)$.

Syn. — *Acide (a-)benzoltétracarbonique.*

Il prend naissance, en même temps que l'acide préhnitique, dans la réaction de l'acide sulfurique sur les acides hydro et isohydropyromellique. Jacobsen l'a obtenu en oxydant par le permanganate l'a-tétraméthylbenzine (isodurol).

Pour le préparer, on ajoute de l'acide chlorhydrique aux eaux mères de la préparation de l'acide préhnitique : il se fait peu à peu un dépôt qu'on recueille et qu'on soumet à la fusion; l'acide est-il pur, il n'y a pas de coloration. S'il en est autrement, on traite le produit fondu par l'éther, qui enlève les impuretés et laisse comme résidu l'acide mellophanique.

Il se dépose dans l'eau en croûtes cristallines, anhydres; sa solution chlorhydrique l'abandonne en un amas de petits prismes. Il fond à 238 degrés, en se transformant en anhydride. Il est très soluble dans l'eau. L'amalgame de sodium le convertit en acide hydropyromellophanique, $C^{20}H^{10}O^{16}$. Sa solution aqueuse concentrée donne à chaud, avec l'acétate calcique, un précipité floconneux qui disparaît par le refroidissement, tandis que le chlorure de baryum est sans action, même à chaud. Avec l'eau de baryte, il se fait un précipité volumineux, qui se transforme à froid en fines aiguilles, insolubles dans l'eau chaude; avec l'acétate de plomb, le précipité est floconneux, insoluble dans l'acide acétique (Baeyer).

L'*anhydride* s'obtient simplement en fondant l'acide libre. Lorsqu'il est pur, il se prend, par le refroidissement, en flocons neigeux, fusibles à 238 degrés (Jacobsen).

III. — Acide pyromellique.

Équiv... $C^{20}H^{6}H^{16} + 2H^{2}O^{2}$.
Atom... $C^{10}H^{6}O^{8} + 2H^{2}O$.

($CO^{2}H : CO^{2}H : CO^{2}H : CO^{2}H = 1.2.4.5$).

Syn. — *Acide (s-)benzoltétracarbonique.*

Il se forme directement dans la distillation de l'acide mellique par perte d'acide carbonique :

$$C^{24}H^{6}O^{24} + 2C^{2}O^{4} + C^{20}H^{6}O^{16}.$$

C'est également cet acide qui prend naissance lorsqu'on oxyde par le permanganate la tétraméthylbenzine symétrique ou durol (Jacobsen).

Il cristallise dans l'eau en tablettes appartenant au système du prisme triclinique; il entre en fusion vers 204 degrés, et se transforme en anhydride. 100 parties d'eau à 16 degrés prennent 14,2 parties d'acide anhydre; il est également assez soluble dans l'alcool.

Traité par l'amalgame de sodium, il fournit un mélange d'acides hydro et isohydropyromelliques.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{2}Ca^{4}O^{16} + 6H^{2}O^{2}$, est un précipité cristallin, qu'on prépare par double décomposition au moyen du sel ammoniacal et du chlorure de calcium (Erdmann).

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^{2}Pb^{4}O^{16} + H^{2}O^{2}$, se prépare de la même manière, au moyen de l'acétate de plomb.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{2}Ag^{4}O^{16}$, est une poudre anhydre, cristalline (E.).

L'*éther tétraméthylique*, $4C^{2}H^{2}(C^{20}H^{6}O^{16})$, en atomes :

$$C^{14}H^{14}O^{8} = C^{10}H^{2}O^{8}(CH^{3})^{4},$$

est en grosses lamelles, fusibles à 138 degrés, peu solubles dans l'alcool bouillant.

L'*éther tétréthylique*, $4C^{4}H^{4}(C^{20}H^{6}O^{16})$, en atomes :

$$C^{18}H^{22}O^{8} = C^{10}H^{2}O^{8}(C^{2}H^{5})^{3},$$

se prépare en faisant réagir l'éther éthyliodhydrique sur le sel d'argent.

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles plates, fusibles à 35 degrés, sublimables, insolubles dans l'eau (Baeyer).

Le *chlorure*, $C^{20}H^{2}Cl^{4}O^{8}$, a été obtenu par Baeyer en chauffant l'acide avec un excès de perchlorure, jusqu'à dissolution complète; il est cristallin, d'abord tendre, puis dur et fragile après quelque temps; il est volatil au-dessus de

180 degrés, facilement soluble dans l'éther; chauffé avec de l'eau, il reproduit lentement son générateur.

L'*anhydride pyromellique*, $C^{20}H^{2}O^{12}$, se forme lorsqu'on distille rapidement l'acide; il passe un liquide huileux, qui se concrète en cristaux, et qui se transforme en aiguilles par sublimation sous l'influence d'une chaleur modérée.

Il fond à 286 degrés ; il se dissout dans l'eau bouillante, qui le ramène à l'état d'acide pyromellique.

COMBINAISONS NAPHTOLIQUES.

Suivant Grabowski, l'acide pyromellique réagit énergiquement sur le naphtol α pour engendrer plusieurs combinaisons, avec élimination des éléments de l'eau :

1° La *combinaison* $C^{60}H^{18}O^{16}$, qu'on obtient en fondant une molécule d'acide avec deux molécules de naphtol :

$$C^{20}H^{6}O^{16} = 2C^{20}H^{8}O^{2} + 2H^{2}O^{2} + C^{60}H^{18}O^{16}.$$

Poudre brune, que la potasse dissout avec une coloration verte;

2° La *combinaison* $C^{80}H^{24}O^{16}$. On chauffe à 250 degrés une molécule d'acide avec trois molécules d'α-naphtol :

$$C^{20}H^{6}O^{16} + 3C^{20}H^{8}O^{2} = 3H^{2}O^{2} + C^{80}H^{24}O^{16}.$$

Poudre rouge-brique, fondant vers 245 degrés, très soluble dans les alcalis qui prennent une coloration d'un vert foncé, également soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone ;

3° La *combinaison* $C^{80}H^{82}O^{14}$, se prépare comme la précédente, mais en chauffant le mélange à 280-300 degrés.

Elle se dépose dans l'esprit de bois en petits granules bruns, assez solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, ainsi que dans une lessive de potasse qui prend une coloration bleue;

4° La *combinaison* $C^{100}H^{28}O^{14}$, qui peut se présenter sous trois modifications isomériques, α, β, γ.

Les isomères α et β prennent naissance, en même temps que le corps $C^{100}H^{26}O^{12}$, lorsqu'on chauffe une molécule d'acide pyromellique avec quatre molécules de naphtol, à une température de 300 degrés, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'eau :

$$C^{20}H^{6}O^{16} + 4C^{20}H^{8}O^{2} = 3H^{2}O^{2} + C^{100}H^{28}O^{14}.$$

On fait bouillir dans l'acétone le produit de la réaction et on filtre; il reste sur le filtre un produit jaune brun, qu'on purifie par cristallisations fractionnées dans le phénol, et qui renferme :

$$C^{100}H^{26}O^{12} + C^{12}H^{6}O^{2}.$$

Les eaux mères fournissent ensuite les deux composés α et β.

Le premier cristallise en lamelles minces, très fines, fusibles au-dessus de 360 degrés, solubles dans le phénol, insolubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine.

Le second est en petites aiguilles très fines, présentant les mêmes caractères.

La *combinaison* γ est en cristaux microscopiques, bruns, fusibles à 265 degrés, bien plus solubles dans l'acétone que le composé $C^{100}H^{26}O^{12}$. Aussi se rencontre-t-il dans l'acétone qui a servi à préparer les corps précédents. Il est facilement attaqué par les chlorures acétique et benzoïque.

Acide dinitromellitique.

Équiv... $C^{20}H^{4}Az^{2}O^{24} = C^{20}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{16}$.
Atom... $C^{10}H^{4}Az^{2}O^{12} = C^{6}(AzO^{2})^{2}(CO^{2}H)^{2}$.

Il prend naissance en même temps que l'acide méthyl-p-dinitropyromellique, lorsqu'on ajoute à 20 grammes d'acide dinitrodurylique, dissous dans 2 litres d'eau, 50 grammes de chromate de potassium et 72 grammes de permanganate de potassium. Après quatre ou cinq jours de repos, on filtre pour séparer le précipité manganique, on acidifie avec l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther. On fait bouillir le résidu de l'évaporation éthérée avec de l'eau et du carbonate de chaux, on concentre la solution calcique et on l'additionne d'alcool, tant qu'il se forme un précipité ; on purifie ce dernier par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool ; on le décompose par l'acide chlorhydrique et on enlève l'acide libre par l'éther. Le sel de l'acide tribasique reste dans les eaux mères alcooliques.

L'acide dinitropyromellique cristallise dans l'eau en grandes aiguilles soyeuses, retenant de l'eau de cristallisation qu'elles perdent à 100 degrés. Chauffé un peu au-dessus de 200 degrés, il se décompose en dégageant du gaz. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans la benzine, la ligroïne et le chloroforme.

Les sels sont pour la plupart solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de calcium*, $C^{20}H^{2}Ca^{2}(AzO^{4})^{2}O^{16}$, est anhydre à 180 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{2}Ag^{2}(AzO^{4})O^{16}$, est sous forme d'un précipité jaune d'or, amorphe (Nef).

L'*éther tétréthylique*, $4\,C^{4}H^{4}[C^{20}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{16}]$, en atomes :

$$C^{18}H^{20}Az^{2}O^{12} = C^{10}Az^{2}O^{12}(C^{2}H^{5})^{4},$$

s'obtient en chauffant pendant deux heures, à 100 degrés, le sel précédent avec

de l'éther et de l'iodure d'éthyle ; on filtre, on évapore et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. Celui-ci l'abandonne en magnifiques aiguilles incolores, fusibles à 130 degrés, très solubles dans la benzine, l'acétone, le chloroforme, fort peu dans l'éther. Les réducteurs le transforment en éther diamidé (Nef) ; ce dernier, à son tour, attaqué à 140 degrés par l'anhydride acétique, fournit un dérivé diacétylé, qui cristallise dans l'alcool en tablettes rhombiques, fusibles à 149 degrés.

IV. — Acide ortho-xylylendimalonique.

Équiv... $C^{28}H^{14}O^{16} = C^{16}H^{6}(C^{6}H^{4}O^{8})^{2}$.
Atom... $C^{14}H^{14}O^{8} = C^{6}H^{4}[CH^{2}.CH(CO^{2}H)^{2}]^{2}$.

L'éther correspondant se prépare par réduction au moyen de la limaille de zinc, qu'on ajoute peu à peu dans 12 à 15 grammes d'éther o-xylène-dichloromalonique dissous dans 100 centilitres d'acide acétique. La masse épaisie est chauffée au bain-marie pendant une demi-heure avec un peu d'eau, et on épuise avec de l'éther. L'extrait éthéré, lavé à l'eau, puis avec une lessive de soude étendue, est desséché sur du carbonate de potassium. C'est un liquide huileux, non distillable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'ébullition, la potasse alcoolique le décompose en acide carbonique, alcool et acide o-phénylène-dipropionique, $C^{24}H^{14}O^{8}$:

$$4\,C^{4}H^{4}[C^{28}H^{14}O^{16}] + 4\,H^{2}O^{2} = 4\,C^{4}H^{6}O^{2} + 2\,C^{2}O^{4} + C^{12}H^{2}(C^{6}H^{6}O^{4})^{2}.$$

Le *sel sodique* est un précipité pulvérulent.

L'*éther o-xylylendichloromalonique*, $4\,C^{4}H^{4}[C^{16}H^{5}Cl^{2}(C^{9}H^{4}O^{8})^{2}]$, en atomes :

$$C^{22}H^{28}Cl^{2}O^{8} = C^{6}H^{4}[CH^{2}.CCl(CO^{2}.C^{2}H^{5})^{2}],$$

se forme lorsqu'on fait réagir une solution alcoolique d'éther diéthylchloromalonique sodé sur le bromure d'o-xylène. A cet effet, on dissout 2 parties d'éther chloromalonique dans deux molécules d'éthylate sodique ; on ajoute un volume d'éther, une molécule de ω_2-dibromo-orthoxylène, $C^{16}H^{8}Br^{2}$; après trois heures de digestion, on ajoute de l'eau, on sépare la couche éthérée, on la lave à l'eau et on déshydrate sur le chlorure de calcium (Perkin). Bref, on obtient un liquide épais, qui finit par se prendre en une masse cristalline, non distillable, que la potasse alcoolique dédouble en alcool, acides carbonique et *o-phénylendiacrylique*, $C^{24}H^{10}O^{8}$.

V. — Acide méta-xylylendimalonique.

Équiv... $C^{28}H^{14}O^{16} = C^{16}H^{6}(C^{6}H^{4}O^{8})^{2}$.
Atom... $C^{14}H^{14}O^{8} = C^{6}H^{4}[CH^{2}.CH(CO^{2}H)^{2}]$.

Obtenu par Kipping, à l'état d'éther, en réduisant par la limaille de zinc une solution acétique d'éther m-xylylendichlorodimalonique. Cet éther est une huile épaisse, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Le *dérivé sodique*, $C^{44}H^{28}Na^{2}O^{16}$, reproduit son générateur en présence de l'éther, sous l'influence du brome ou de l'iode.

L'éther m-xylylendichlorodimalonique, $C^{44}H^{28}Cl^{2}O^{16}$, en atomes :

$$C^{22}H^{28}Cl^{2}O^{8} = C^{6}H^{4}[CH^{2}.CCl(CO^{2}H)^{2}],$$

se prépare en dissolvant 4gr,4 de soude dans le moins possible d'alcool absolu ; on ajoute au liquide dix fois son volume d'éther pur, puis, successivement : 37gr,8 d'éther diéthylchloromalonique dissous dans 500 centilitres d'éther, 25gr,5 de ω-dibromo-m-xylol, $C^{16}H^{8}Br^{2}$.

Huile jaune épaisse, insoluble dans l'eau (K.).

VI. — Acide para-xylylendimalonique.

On saponifie l'éther correspondant par la potasse alcoolique (Kipping).

Il est en cristaux pulvérulents, fondant vers 195 degrés pour donner de l'acide carbonique et de l'acide p-phénylendipropionique.

L'*éther tétréthylique*, $4\,C^{4}H^{4}.\,C^{16}H^{6}[C^{6}H^{4}O^{8}]^{2}$, en atomes :

$$C^{22}H^{40}O^{8} = C^{14}H^{10}O^{8}(C^{2}H^{5})^{4},$$

se forme lorsqu'on réduit par le zinc et l'acide acétique, l'éther tétréthyl-p-xylylendichloromalonique.

Il est en cristaux fusibles à 51 degrés, très solubles dans l'éther, beaucoup moins dans l'alcool.

Le *dérivé sodique*, $C^{44}H^{28}Na^{2}O^{16}$, est transformé par le brome en éther xylylendibromodimalonique, tandis que l'iode régénère simplement l'éther xylendimalonique.

L'*éther xylylendichlorodimalonique*, $4\,C^{4}H^{4}[C^{16}H^{4}Cl^{2}(C^{6}H^{4}O^{8})]^{2}$, en atomes :

$$C^{22}H^{28}Cl^{2}O^{8} = C^{6}H^{4}[CH^{2}.CCl(CO^{2}C^{2}H^{5})^{2}]^{2},$$

résulte de l'action du ω_2-dibromo-p-xylène sur un mélange d'éther chloromalonique et d'éthylate de sodium (K.).

Tablettes transparentes, à six pans, fusibles à 86-87 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne.

L'*éther xylylendibromodimalonique*, $C^{44}H^{28}Br^{2}O^{16}$, cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 107-108 degrés (Kipping).

VII. — Acide benzyldicarboxylglutaconique.

Équiv... $C^{28}H^{12}O^{16} = C^{28}H^{12}(O^4)^4$.
Atom... $C^{14}H^{12}O^8 = C^6H^5.CH^2.C(CO^2H)^2.CH : C(CO^2H)^2$.

L'éther correspondant a été préparé synthétiquement par Conrad et Guthzeit en chauffant à 140-150 degrés 7 grammes de la combinaison sodique de l'éther tétréthyldicarboxylglutaconique avec 3 grammes de chlorure benzylique et 20 centilitres d'alcool absolu.

Cet éther, $4\,C^4H^4[C^{28}H^{12}O^{16}]$, en atomes :

$$C^{22}H^{28}O^8 = C^{14}H^8O^8(C^2H^5)^4,$$

cristallise dans l'alcool en prismes transparents, fusibles à 78 degrés, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther et l'acide sulfurique.

Bouilli avec une lessive de source concentrée, il se saponifie, avec formation d'acide benzylglutaconique.

VIII. — Acide tétrahydronaphtalintétracarbonique.

Équiv... $C^{28}H^{12}O^{16}$.
Atom... $C^{14}H^{12}O^8 = C^6H^4 \begin{cases} CH^2.C(CO^2H)^2 \\ CH^2.C(CO^2H)^2. \end{cases}$

L'éther tétréthylique correspondant a été formé synthétiquement par Baeyer et Perkin en chauffant avec de l'alcool un mélange formé d'éther acétylènetétracarbonique, d'éthylate de sodium et de ω_2-dibromoxylène. On obtient le même corps en attaquant, par une solution éthérée d'iode, la combinaison sodée de l'éther o-xylylendimalonique :

$$4\,C^4H^4(C^{28}H^{12}Na^2O^{16}) + 2\,I = 2\,NaI + 4\,C^4H^4(C^{28}H^{12}O^{16}).$$

Pour le préparer, on chauffe pendant six heures, à 130 degrés, un mélange formé de 1 d'o-xylène bromé dissous dans 5 parties d'alcool, 1 partie d'éther acétylentétracarbonique dissous dans 5 parties d'alcool, 2 parties de soude dissoute dans 16 parties d'alcool. Après douze heures de repos, on ajoute une solution concentrée de potasse caustique, on chauffe, on ajoute de l'eau et on évapore à siccité au bain-marie. Le résidu est dissous dans l'eau, acidifié par l'acide sulfurique dilué, épuisé par l'éther pur (Perkin).

L'acide libre, qui est sirupeux, se décompose vers 180 degrés en acide carbonique et acide tétrahydronaphtaline-dicarbonique, $C^{24}H^{12}O^8$.

IX. — Acide naphtalintétracarbonique.

Équiv... $C^{28}H^8O^{16} = C^{28}H^8(O^4)^4$.
Atom... $C^{14}H^8O^8 = C^{10}H^4(CO^2H)^4$.

Fig. 95.

Il a été préparé par Bamberger et Philip en oxydant par le permanganate l'acide pyrénique, $C^{30}H^8O^{10}$:

$$C^{30}H^8O^{10} + 5O^2 = C^2O^4 + C^{28}H^8O^{16}.$$

Pour le préparer, on ajoute à une solution de 2gr,5 d'anhydride pyrénique dans la soude diluée, une solution à 5 pour 100 contenant 5gr,5 de permanganate ; il est bon de refroidir au début. On chauffe ensuite pendant une heure au bain-marie, on décolore par l'alcool et on précipite par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée.

Il cristallise en longues aiguilles ou en lamelles brillantes, assez solubles dans l'eau et l'acide acétique glacial, peu solubles dans la benzine, l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme, davantage dans l'acétone. L'acide sulfurique le dissout sans altération et l'acide nitrique à 1,42 agit à 160 degrés comme déshydratant ; chauffé avec la résorcine, il se comporte comme l'acide phtalique.

Au rouge, l'hydrate de chaux le dédouble nettement en acide carbonique et en naphtaline. Chauffé lentement à 140-150 degrés, il se scinde en eau et en anhydride, $C^{28}H^4O^{12}$, ce qui indique que les groupes carboniques occupent la position *ortho*.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^4Ba^4O^{16}$ (à 130 degrés), est un précipité cristallin.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^4Ag^4O^{16}$, est amorphe et floconneux.

L'*anhydride*, $C^{28}H^4O^{12}$, en atomes :

$$C^{10}H^4(CO)^4O^2,$$

s'obtient en maintenant l'acide à 150 degrés jusqu'à ce qu'il n'y ait plus élimination d'eau ; on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique (B. et P.).

Il est alors en aiguilles incolores, brillantes, sublimables, au-dessus de

300 degrés, en longues aiguilles. L'ammoniaque s'y combine et le transforme en diimide, $C^{28}H^{6}Az^{2}O^{8}$; en atomes :

$$C^{14}H^{6}Az^{2}O^{4} = C^{14}H^{4}\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} < AzH\right).$$

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES TÉTRABASIQUES.

BAEYER. — Recherches sur l'acide mellique et ses dérivés. *Soc. chim.*, XIII, 540.
— Acides préhnique et mellophanique. *Soc. chim.*, XV, 267.
BAEYER et PERKIN. — Synthèses de dérivés naphtaliques. *Soc. chim.*, XLIV, 81.
— Acide o-xylène-dichloromalonique. *Soc. chim.*, XLIV, 82.
BAMBERGER et PHILIP. — Constitution de l'acide pyrénique : acide tétranaphtalique. *Soc. chim.*, XLVII, 799.
CLAISEN et ZEDEL. — Éther méthane-tétracarbonique. *Soc. chim.* [3], I, 803.
CONRAD et GUTHZEIT. — Acide benzyldicarboxylglutaconique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXII, 260.
ERDMANN. — Acide pyromellique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXX, 281.
GALLE. — Oxydation de la tétréthylbenzine : acide préhnitique. *Soc. chim.*, XLI, 75.
GRABOWSKI. — Action de l'acide pyromellique sur l'α-naphtol. *Soc. chim.*, XXI, 37.
JACOBSEN. — Sur la constitution des acides tétracarboniques. *Soc. chim.*, XLIV, 635.
— Oxydation de la tétraéthylbenzine symétrique. *Soc. chim.*, I, 513 (1889).
KIPPING. — Acides m- et p-xylylendimaloniques. *Soc. chim.*, XLIX, 992.
KLÉBER. — Acide méthène-dimalonique. *Soc. chim.*, I, 742 (1889).
NEF. — Dérivés du durol : acide dinitropyromellique. *Soc. chim.*, XLVI, 91.
PERKIN. — Acide xylylène-dimalonique. *Journ. of the chem. Soc. of London*, LIII, 14.
THÖL. — Oxydation de la (v-)tétraméthylbenzine. *Deuts. chem. Gesell.*, XXI, 907.

II

ACIDES PENTABASIQUES.

I

ACIDE PROPARGYLPENTACARBONIQUE.

Atom... $C^{16}H^{8}O^{20} = C^{16}H^{8}(O^{4})^{5}$.
Équiv... $C^{8}H^{8}O^{10} = (CO^{2}H)^{2}.CH.C(CO^{2}H)^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

Traité à froid par l'éther diéthylmalonique et l'alcoolate de sodium, le chloréthényltricarbonate d'éthyle engendre l'éther pentéthylique de l'acide propargylpentacarbonique, d'après l'équation suivante :

$$3C^{4}H^{4}(C^{10}H^{5}ClO^{12}) + 2C^{4}H^{4}(C^{6}H^{3}NaO^{8}) = NaCl + 5C^{4}H^{4}(^{16}H^{8}O^{20}).$$

Lavé à l'eau et soumis à la distillation, le produit de la réaction passe de 300 à 330 degrés sous forme d'un liquide incolore, on le rectifie sous pression réduite.

L'éther propargylpentacarbonique bout à 275-280 degrés sous la pression de 188 millimètres (1).

II

ACIDE BENZOLPENTACARBONIQUE.

Atom... $C^{22}H^{6}O^{20} = C^{22}H^{6}(O^{4})^{5} + 6H^{2}O^{2}$.
Équiv... $C^{11}H^{6}O^{10} = C^{6}H(CO^{2}H)^{5} + 6H^{2}O$.

Syn. — *Acide benzinopentacarbonique.*

CH
CO²H.C C.CO²H
CO²H.C C.CO²H
C.CO²H

Fig. 96.

C'est le produit normal d'oxydation de la pentaméthylbenzine :

$$C^{12}H(C^{2}H^{3})^{5} + 15O^{2} = 5H^{2}O^{2} + C^{22}H^{6}O^{20}.$$

On laisse en contact, pendant trois ou quatre mois, la benzine pentaméthylée avec une solution de permanganate ; 5 grammes de carbure décolorent entiè-

(1) Bischoff et Emmert, *Sur les acides tri et pentabasiques de la série grasse* (*Soc. chim.*, XXXVIII, 205).

rement 25 grammes de sel. En évaporant la liqueur, traitant par l'acide acétique pour chasser un peu d'acide carbonique, reprenant par l'alcool, après évaporation, pour dissoudre l'acétate de potassium, il reste un produit huileux, insoluble dans l'alcool, représentant le sel potassique de l'acide benzinopentacarbonique. Ce liquide, laissé longtemps au contact de l'air, se remplit de petits cristaux minces, qui restent au sein d'un liquide sirupeux, ne cristallisant entièrement, ou à peu près complètement, que dans l'air sec. On le transforme par l'azotate d'argent en sel argentique, qu'on décompose à son tour par l'acide chlorhydrique; la solution filtrée est évaporée à plusieurs reprises, avec addition d'eau, pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique (1).

L'acide benzolcarbonique, ainsi préparé, est amorphe et hydraté; séché entre des doubles de papier, dans un air sec, il perd 27 pour 100 d'eau, la théorie exigeant 26,6 pour six molécules d'eau de cristallisation. Il fond en se décomposant, laisse un résidu charbonneux, tandis qu'il se dégage de l'eau en un sublimé cristallin. Sa solution aqueuse précipite l'azotate d'argent en blanc; saturée par le carbonate sodique, elle donne lieu aux réactions suivantes :

Avec le chlorure de baryum et l'acétate de plomb, un précipité blanc, amorphe;

Avec le sulfate de cuivre, un précipité vert clair, amorphe;

Avec le perchlorure de fer, un précipité jaune brun, soluble dans un excès de réactif;

Avec le chlorure d'aluminium, un précipité blanc, qui devient grenu à chaud, mais sans prendre d'apparence cristalline.

Elle ne précipite pas à froid le sulfate de zinc, ou tout au moins, il se fait un précipité qui se redissout, pour reparaître à chaud.

Le *sel de calcium*, $C^{22}HCa^5O^{20}$, abandonné longtemps à lui-même, cristallise en groupes arrondis, formés de petites aiguilles, qui sont anhydres à 175 degrés.

Le *sel d'argent*, $C^{22}HAg^5O^{20}$, obtenu par double décomposition, est blanc, amorphe, soluble dans un excès d'acide azotique.

La découverte de l'acide benzolpentacarbonique vient compléter la série des acides benzinocarboniques, série qui commence par l'acide benzoïque et finit par l'acide mellique :

	Équiv.	Atom.
Benzine	$C^{12}H^6$.	C^6H^6.
Acide benzoïque	$C^{14}H^6O^4$.	$C^6H^5.CO^2H$.
— phtalique (et isom.)	$C^{16}H^6O^8$.	$C^6H^4(CO^2H)^2$.
— trimésique (et isom.)	$C^{18}H^6O^{12}$.	$C^6H^3(CO^2H)^3$.
— préhnitique (et isom.)	$C^{20}H^6O^{16}$.	$C^6H^2(CO^2H)^4$.
— benzinopentacarbonique	$C^{22}H^6O^{20}$.	$C^6H(CO^2H)^5$.
— mellique	$C^{24}H^6O^{24}$.	$C^6(CO^2H)^6$.

(1) Friedel et Crafts, *Oxydation de la pentaméthylbenzine* (*Ann. chim. et phys.*, I, 173 [1884]).

III

ACIDES HEXABASIQUES.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{24}$.

1° ACIDE HYDROMELLIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{24} = C^{24}H^{12}(O^4)^6$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Il a été préparé par Baeyer en ajoutant de l'amalgame de sodium, à 4-5 pour 100, dans une solution aqueuse de mellate d'ammonium. Vers la fin de la réaction, on chauffe un peu, on neutralise par l'acide acétique, on précipite par l'acétate de plomb et on décompose le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré.

L'acide hydromellique se présente sous forme d'un sirop, qui se prend peu à peu en cristaux indistincts, rappelant ceux du sucre de raisin. Il est très hygroscopique, mais non déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Chauffé graduellement, il fond en un liquide incolore, perd de l'eau et de l'acide carbonique, brunit et laisse finalement un abondant résidu charbonneux; en même temps, il se dégage des vapeurs jaunes, dont l'odeur rappelle celles qui passent à la distillation sèche de l'acide citrique, et qui se condensent en gouttelettes huileuses, solubles dans la potasse.

Il est très stable, car les réactifs oxydants ne réagissent sur lui que difficilement : un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique concentré est sans action sensible. Le brome ne l'attaque pas à froid; vers 130 degrés et en présence de l'eau, il se forme des acides bromés, ainsi que les acides trimésique, isopyromellique et isohydromellique. Chauffé avec cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré, il y a dégagement d'anhydrides carbonique et sulfureux, et formation de plusieurs acides organiques : trimésique, $C^{18}H^6O^{12}$; préhnitique, $C^{20}H^6O^{16}$; mellophanique, $C^{20}H^6O^{16}$; préhnomalique, $C^{20}H^8O^{18}$. Avec le perchlorure de phosphore à chaud, il y a production d'un chlorure hydromellique, masse jaunâtre, poisseuse, mal définie.

L'acide hydromellique engendre des sels alcalins qui sont solubles dans l'eau; ceux des terres et des métaux pesants sont tantôt solubles, tantôt insolubles. Plusieurs d'entre eux jouissent de la propriété, comme le citrate calcique, de se précipiter à chaud pour se redissoudre par le refroidissement.

L'*hydromellate d'ammoniaque* est une matière incolore, très soluble dans l'eau, ressemblant à un vernis. On sait que le mellate d'ammoniaque est au contraire cristallisé.

Le *sel de sodium* est une masse sirupeuse, qui se dessèche à la manière d'une gomme.

La solution aqueuse de l'acide libre ne donne pas à froid de précipité avec l'acétate de calcium; à chaud, elle se double et il se fait un précipité qui disparaît pendant le refroidissement.

L'acétate de magnésie ne donne de précipité ni à chaud ni à froid : l'alcool précipite le sel magnésien en gouttelettes huileuses, qui se transforment bientôt en flocons.

L'acétate de baryum engendre un précipité floconneux, facilement soluble dans l'acide acétique; l'acétate de zinc, un précipité cristallin, qu'un excès d'acide acétique redissout pour reparaître à chaud; l'acétate de cuivre, un précipité floconneux, blanc bleuâtre, soluble dans un excès d'acide acétique; l'acétate de plomb, un précipité blanc, floconneux, se dissolvant un peu dans l'eau, facilement dans l'acide acétique. L'acétate de manganèse ne précipite pas à froid, mais à chaud; rien avec le nitrate d'argent.

Le *sel de plomb*, $C^{24}H^{6}Pb^{6}O^{24}$ (à 150 degrés), est un corps blanc, amorphe, anhydre, un peu soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{6}Ag^{6}O^{24}$, se prépare en saturant exactement l'acide libre par l'ammoniaque et précipitant le soluté par le nitrate d'argent. Il est blanc, amorphe et anhydre.

L'*éther éthylique* se forme lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide.

C'est une huile épaisse, insoluble dans l'eau, se décomposant à chaud pour fournir à la distillation des gaz, un liquide et un solide; ce dernier, qui cristallise en gros prismes, fusibles à 128-130 degrés, paraît surtout contenir de l'éther pyromellique, tandis que la partie éthérée liquide contient des acides plus riches en hydrogène, parmi lesquels paraît se trouver l'acide hydrobenzoïque (1).

2° ACIDE ISOHYDROMELLIQUE.

Équiv... $C^{24}H^{12}O^{24} = C^{24}H^{12}(O^{4})^{6}$.
Atom... $C^{12}H^{12}O^{12}$.

L'acide hydromellique, abandonné à lui-même, éprouve une transformation isomérique, qu'on détermine dans l'espace de trois heures lorsqu'on chauffe l'acide à 180 degrés avec son volume d'acide chlorhydrique concentré (2).

Il cristallise dans l'eau en prismes quadrangulaires, anhydres, durs et volumineux, doués d'une saveur acide faible; il est très soluble dans l'eau, la solution aqueuse étant précipitable par l'acide chlorhydrique. Il est très stable; il ne peut être fondu sans décomposition; il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, même à 300 degrés, ni par l'acide azotique fumant. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il se comporte comme son isomère, l'acide hydromellique. Le brome ne l'attaque guère qu'au-dessus de 100 degrés : vers

(1) Baeyer, *Sur l'acide mellique*. (*Soc. chim.*, XIII, 540)
(2) *Même recueil*, 547.

180 degrés, il y a dégagement d'acide carbonique et production d'acides bromés, moins carbonés que le générateur. Avec le mélange chromique, on n'obtient guère que de l'acide acétique et de l'anhydride carbonique; le permanganate de potassium ne l'attaque que difficilement.

Le *sel ammoniacal* est une masse cristalline, qui rappelle l'aspect de la wawellite.

La solution aqueuse donne lieu aux réactions suivantes :

Avec l'acétate de baryum, un précipité floconneux, soluble dans un peu d'acide acétique, le soluté se troublant à chaud;

Avec l'acétate de manganèse, pas de réaction à froid ; à chaud, un précipité qui disparaît pendant le refroidissement ;

Avec l'acétate de plomb, un précipité floconneux, à peine soluble dans l'eau, fort soluble à chaud dans l'acide acétique dilué.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^6Ag^6O^{24}$, est un composé blanc, grenu, ne noircissant pas à l'ébullition, facilement soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

L'*éther méthylique*, $6\,C^2H^2(C^{24}H^{12}O^{24})$, en atomes :

$$C^{18}H^{24}O^{12} = C^{12}H^6O^{12}(CH^3)^6,$$

qu'on prépare au moyen du sel précédent et de l'iodure de méthyle, cristallise en aiguilles, fusibles à 125 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool (Baeyer).

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{24}$.

ACIDE MELLIQUE.

Équiv... $C^{24}H^6O^{24} = C^{24}H^6(O^4)$.
Atom... $C^{12}H^6O^{12} = C^6(CO^2H)^6$.

SYN. — *Acide mellitique.*

HISTORIQUE.

Il a été découvert à la fin du siècle dernier, par Klaproth, dans un minéral jaune, la *mellite* ou mellate d'alumine, qu'on rencontre surtout en Allemagne dans certains lignites. Malgré les études et les analyses de Vauquelin, de Woehler et de Liebig, d'Erdmann et Marchand, de Karmrodt, de Müller et de Schwarz, la nature de cet acide n'est bien connue que depuis les belles recherches de Baeyer. Ce savant a démontré que l'acide mellique est hexabasique et qu'on doit le considérer comme le produit ultime de l'oxydation de la benzine, sans perte de carbone. En effet, ce carbure prend naissance aux

dépens de l'acide mellique ou de ses sels lorsqu'on les chauffe avec de la chaux sodée; en outre, l'acide perd successivement de l'acide carbonique et peut engendrer la série des acides polybasiques qui le séparent de l'acide benzoïque.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide mellique prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on traite par une solution alcaline de permanganate de potassium. le charbon de bois, celui qui résulte de la calcination de la crème de tartre ou de la réduction de l'acide carbonique (Schulze);

2° Lorsqu'on oxyde à froid par le même réactif l'hexaméthylbenzine, $C^{12}(C^2H^3)^6$ (Friedel et Crafts);

3° Dans les électrolyses des alcalis et des acides minéraux dilués, en opérant avec des électrodes en charbon de cornue (Bartoli et Papasogli);

4° En petite quantité, lorsqu'on ajoute peu à peu, dans une dissolution alcaline et concentrée d'un hypochlorite, des lignites de diverses provenances, de la houille, du charbon de bois ou du noir animal; le noir de fumée, débarrassé de matières grasses, n'est attaqué que vers 80 degrés et à la suite d'une action prolongée. L'acide mellique est toujours accompagné d'acide oxalique, parfois de produits volatils odorants, de chloroforme, etc. (Bartoli et Papasogli).

Pour préparer l'acide mellique au moyen de la mellite, on pulvérise ce minerai, on le fait bouillir avec un soluté de carbonate d'ammonium, jusqu'à ce que la liqueur soit nettement acide; on ajoute de l'ammoniaque caustique pour précipiter l'alumine dissoute, on filtre et on obtient par concentration du mellate neutre d'ammonium, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau, avec addition d'ammoniaque. Finalement, ce sel est dissous dans l'eau et précipité par l'acétate de plomb, le précipité est lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré. L'acide mellique se dépose par concentration (Wöhler).

Le minerai est-il impur, on le fait digérer à une douce chaleur avec de l'ammoniaque concentrée; après douze heures d'action, on filtre bouillant et on obtient un liquide fortement coloré qu'on évapore à sec, de manière à obtenir un résidu qu'on chauffe pendant quelques heures à 120-130 degrés. Ce résidu, à peine coloré, donne avec l'eau bouillante une solution de mellate d'ammonium sensiblement pur (Claus et Poppe); on peut la précipiter à l'ébullition par le nitrate d'argent et décomposer le sel argentique par l'hydrogène sulfuré (Schwarz).

Suivant Erdmann et Marchand, le précipité plombique retient énergiquement de l'ammoniaque, qui accompagne l'acide mellique mis en liberté par l'hydrogène sulfuré. Au lieu de précipiter à nouveau par l'acétate de plomb, il est préférable de faire bouillir le mellate d'ammonium avec de l'eau de baryte et de décomposer le bimellate barytique par digestion avec un léger excès d'acide sulfurique; on filtre et on purifie l'acide par deux ou trois cristallisations.

PROPRIÉTÉS.

L'acide mellique se dépose de sa solution aqueuse, par concentration, sous forme d'une poudre blanche, à peine cristalline; par l'évaporation lente de sa solution alcoolique, il cristallise en fines aiguilles, soyeuses, rayonnées. Il est d'ailleurs aisément soluble dans ces deux véhicules. Bien qu'il soit très oxygéné et qu'il ne forme pas d'hydrate, il dégage de la chaleur en se dissolvant dans l'eau : $3^{Cal},58$, à 20 degrés (Werner), $3^{Cal},67$ à $20°,4$ (Berthelot). Sa saveur est fortement acide. Il est inaltérable à l'air et ne perd rien de son poids à 100 degrés; à une température plus élevée, il fournit un sublimé cristallin d'acide pyromellique (Erdmann), mais la plus grande partie se décompose en laissant un résidu charbonneux. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme brillante, fuligineuse, en laissant du charbon.

C'est un acide très stable, car les acides azotique et sulfurique bouillants ne le décomposent pas; ce dernier même le dissout sans altération. Il n'est attaqué ni par le chlore et le brome, ni par l'acide iodhydrique. Fortement chauffé avec de la glycérine, il se dédouble en acide carbonique et en acide trimésique :

$$C^{24}H^{6}O^{24} = 3\,C^{2}O^{4} + C^{18}H^{6}O^{12}.$$

Chauffé au rouge avec de la chaux sodée, il reproduit le carbure générateur, la benzine (Baeyer) :

$$C^{24}H^{6}O^{24} = 6\,C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}.$$

L'amalgame de sodium le change en acide hydromellique, $C^{24}H^{12}O^{24}$. A l'électrolyse, sa solution aqueuse fournit au pôle positif un mélange d'oxygène et d'acide carbonique, contenant un peu d'oxyde de carbone (Bunge). D'après Menschutkin, la vitesse d'éthérification de l'acide mellique est assez considérable (49,19 pour l'alcool isobutylique), ce qui tient sans doute à ce qu'il s'agit d'un acide à fonction simple et à basicité élevée.

MELLATES.

L'acide mellique donne avec les bases des sels nombreux et compliqués : ceux d'ammonium, de potassium et de sodium sont très solubles dans l'eau; ceux de zinc et de manganèse sont plus solubles à froid qu'à chaud; les autres sont peu solubles ou insolubles dans l'eau.

La chaleur de neutralisation de l'acide mellique est sensiblement six fois plus considérable que celle de l'acide benzoïque ($13^{Cal},5$), et trois fois plus grande que celle de l'acide isophtalique ($13^{Cal},65 \times 2$); en effet :

Werner a trouvé............	84,034	$14^{Cal}, \times 6$.
Berthelot a trouvé...........	82,68	$13^{Cal},78 \times 6$.

Voici les valeurs qui ont été obtenues par Gal et Werner, au moyen de la soude, vers 20 degrés :

$C^{24}H^{6}O^{24}$	(16 lit.)........	1re NaO.	$+15^{Cal},040$.
—	—	2e NaO.	$+15^{Cal},506$.
—	—	3e NaO.	$+15^{Cal},294$.
—	—	4e NaO.	$+13^{Cal},713$.
—	—	5e NaO.	$+12^{Cal},793$.
—	—	6e NaO.	$+11^{Cal},678$.
			$S=+84^{Cal},034$.

Ainsi, les six équivalents basiques de l'acide mellique jouent un rôle comparable à celui des acides monobasiques, ce qui est conforme à la théorie, et la valeur moyenne de neutralisation est la même que pour les acides benzoïque, acétique, chlorhydrique, etc. Toutefois, en examinant de plus près cette chaleur de neutralisation, Berthelot a trouvé que les trois derniers équivalents d'alcali, nécessaires à la saturation, dégagent un peu moins de chaleur que les trois premiers. C'est ce qui a lieu également pour certains acides bibasiques, comme l'acide o-phtalique. En dissolvant une molécule d'acide dans 24 litres d'eau, on obtient par des saturations successives le tableau suivant :

				Chaleur dégagée.	
$C^{24}H^{6}O^{24}$ (1 mol. = 24 lit.)		+ NaO	(1 éq. = 4 lit.)	$+14^{Cal},64$	$+43^{Cal},8$; (14,6 × 3).
—	—	+ 2 NaO	—	$+14^{Cal},64$	
—	—	+ 3 NaO	—	$+14^{Cal},52$	
....					
$C^{24}H^{6}O^{24}$	—	+ 4 NaO	—	$+13^{Cal},48$	$+38^{Cal},88$; (12,96 × 3).
—	—	+ 5 NaO	—	$+12^{Cal},72$	
—	—	+ 6 NaO	—	$+12^{Cal},68$	

Sous ce rapport, l'acide mellique s'écarte donc de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, par exemple, corps dont le sel acide dissous se forme en dégageant un peu moins de chaleur que le sel neutre (Berthelot).

Les mellates ont été surtout étudiés par Erdmann et Marchand, Karmrodt, Wöhler, Claus et Poppe; les uns sont neutres, les autres sont acides.

Évaporés avec de l'acide chlorhydrique, les sels neutres perdent une partie de leur base pour former des sels acides, solubles dans l'alcool; inversement, ces sels acides se produisent lorsqu'on chauffe les chlorures correspondants avec l'acide mellique (Cl. et P.).

Le *mellate neutre d'ammonium*, $C^{24}(AzH^{4})^{6}O^{24}+9H^{2}O^{2}$, est en grands cristaux brillants, à réaction légèrement acide. Ces cristaux peuvent se présenter sous deux modifications, bien qu'ils appartiennent tous au type orthorhombique : la valeur des angles peut varier, ce qui tient sans doute à une variation dans la teneur en eau de cristallisation. Les cristaux de la première forme, striés longitudinalement, s'effleurissent lentement à l'air en perdant trois molécules d'eau, et 21 pour 100 d'eau à 100 degrés. Les cristaux de la deuxième

forme, possédant un clivage parallèle à *p*, s'effleurissent beaucoup plus rapidement; à 150 degrés, ils se décomposent avec formation d'ammoniaque et d'eau, formation de *paramide* et d'*euchroate* d'ammonium.

Le *sel mellate acide*, $C^{24}H^4(AzH^4)^2O^{24} + 4H^2O^2$, se forme lorsqu'on décompose par l'hydrogène sulfuré le mellate neutre cupro-ammoniacal, $C^{24}Cu^4(AzH^4)^2O^{24}$. Il cristallise en prismes orthorhombiques (E. M.); leur solution aqueuse perd l'ammoniaque à l'ébullition.

Le *sel neutre de potassium*, $C^{24}K^6O^{24} + 9H^2O^2$, est en gros cristaux efflorescents, rhombiques, isomorphes avec ceux du sel neutre d'ammonium.

Le *sel tétrapotassique*, $C^{24}H^2K^4O^{24} + 8H^2O^2$, est en larges cristaux nacrés (E. M.).

Le *sel tripotassique*, $C^{24}H^3K^3O^{24} + 6H^2O^2$, se sépare par le refroidissement d'une solution contenant une molécule de sel neutre et une molécule d'acide mellique. Il est en gros prismes orthorhombiques, plus solubles que le sel neutre. Traité par l'acide azotique, il fournit une combinaison de trimellate et d'azotate de potassium.

$$(4C^{12}H^3K^3O^{12} + 3AzO^6K) + 9H^2O^2,$$

sel double qui prend également naissance lorsqu'on verse de l'acide azotique dans une solution concentrée de mellate de potassium, aussi longtemps qu'il se fait un précipité, et qu'on chauffe ensuite pour le redissoudre. Il est peu soluble à froid et cristallise en prismes hexagonaux appartenant au type orthorhombique.

Le *mellate de sodium*, $C^{24}Na^6O^{24} + 12H^2O^2$, se sépare d'une solution chaude et concentrée en aiguilles, qui perdent leur eau de cristallisation à 180 degrés.

A l'évaporation spontanée, on voit se former de gros cristaux, retenant dix-huit molécules d'eau qui se dégagent à 160 degrés (E. M.).

Le *sel neutre de baryum*, $C^{24}Ba^6O^{24} + 3H^2O^2$, se prépare en mélangeant des solutions saturées de sel ammoniacal et de chlorure de baryum. Il se fait un précipité blanc, gélatineux, qui se transforme en paillettes au bout de quelque temps; les solutions sont-elles étendues, il se forme par concentration des aiguilles qui retiennent énergiquement un peu d'ammoniaque; la masse est ordinairement feuilletée, brillante, peu soluble dans l'eau (Schwarz).

Le *sel de strontium* est un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *sel de calcium* s'obtient sous forme d'un précipité amorphe, qui devient peu à peu cristallin, lorsqu'on verse du chlorure de calcium dans une solution aqueuse de mellate d'ammonium. L'acide mellique donne d'ailleurs avec l'eau de chaux des flocons blancs, solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le *sel de magnésium*, $C^{24}Mg^6O^{24} + 18H^2O^2$, se prépare en neutralisant à chaud l'acide mellique par le carbonate de magnésium; il se sépare des gouttelettes oléagineuses, qui se troublent par le refroidissement et qui deviennent cristallines à l'air. Il ne perd son eau de cristallisation qu'à 120 degrés. En ajoutant de l'alcool à sa solution aqueuse, il se dépose au bout de quelque temps de petits prismes qui renferment vingt et une molécules d'eau.

Le *mellate ammoniaco-magnésien*, $C^{24}(AzH^4)^2Mg^4O^{24} + 15H^2O^2$, cristallise en prismes brillants, vitreux, peu solubles dans l'eau bouillante (Cl. P.).

Il existe aussi un *mellate de magnésium et de potassium* (Cl. P.).

Le *mellate de zinc*, $C^{24}Zn^6O^{24} + 15H^2O^2$, résultant de la saturation de l'acide par le carbonate de zinc, est en petits prismes rectangulaires, beaucoup plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude, solubles dans les acides étendus, ainsi que dans l'acide mellique. Il ne perd complètement son eau de cristallisation qu'à 205 degrés. En ajoutant de l'alcool à sa solution aqueuse, il se dépose des flocons composés d'aiguilles microscopiques, très solubles, retenant neuf molécules d'eau qui se dégagent à 160 degrés (K.).

Le *mellate mercureux*, $C^{24}(2Hg)^6O^{24} + 6H^2O^2$ (à 100 degrés), est un précipité blanc, grenu, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique, perdant à 190 degrés son eau de cristallisation. Il se prépare au moyen d'un mellate alcalin ou de l'acide mellique avec le nitrate mercureux.

Le *sel mercurique*, $C^{24}Hg^6O^{24} + 6H^2O^2$, se forme lorsqu'on broie de l'oxyde mercurique et de l'acide mellique avec un peu d'eau chaude, ou encore par double décomposition avec un mellate soluble et l'azotate mercurique.

Masse blanche, pulvérulente, grenue.

Le *sel de nickel*, $C^{24}Ni^6O^{24} + 24H^2O^2$, est un composé vitreux, fort peu soluble, qu'on obtient en saturant l'acide mellique par le carbonate de nickel. Il perd la moitié de son eau vers 100 degrés et le reste vers 300 degrés seulement.

Le *sel de cobalt*, $C^{24}Co^6O^{24} + 18H^2O^2$, cristallise en prismes microscopiques de sa solution dans l'eau bouillante.

Le *mellate d'aluminium*, $C^{24}Al^4O^{24} + 18H^2O^2$, est en cristaux qui appartiennent au type quadratique. C'est ce sel qui constitue surtout la *mellite*, qu'on rencontre dans les lignites de diverses localités. Il perd son eau à une température voisine du point d'ébullition du mercure. Il se dissout sans décomposition dans l'acide nitrique, tandis que les alcalis caustiques déplacent l'aluminium.

Ajouté à une solution d'alun, le mellate de potassium engendre un précipité cristallin qui contient 9,5 pour 100 d'aluminium et 48 pour 100 d'eau (Wöhler).

Le *mellate de plomb*, $C^{24}Pb^6O^{24} + 3H^2O^2$ (à 100 degrés), est un précipité amorphe, pulvérulent.

Le *sel neutre de cuivre*, $C^{24}Cu^6O^{24} + 12H^2O^2$, se prépare en précipitant à l'ébullition l'acétate de cuivre par l'acide mellique; il se fait un produit floconneux, qui devient peu à peu cristallin ; dissous dans l'ammoniaque, il fournit à l'évaporation spontanée des rhomboèdres d'un bleu foncé, qui verdissent promptement en perdant de l'ammoniaque; en opérant à froid, il se dépose par concentration une gelée bleu clair, très consistante, devenant bleue et cristalline par la dessiccation ; abandonnée à elle-même, cette masse donne des cristaux mesurables (E. M.).

Le *mellate de cuivre et d'ammonium* est en cristaux microscopiques, bleu-ciel, qui se forment par l'addition d'un sel de cuivre dans un soluté de mellate

d'ammonium. Séparée des cristaux, l'eau mère donne par l'ammoniaque un précipité vert.

Le *mellate ferreux* est un précipité blanc verdâtre, qui disparaît à chaud, lorsqu'on verse du sulfate ferreux dans du mellate d'ammoniaque; en faisant bouillir la liqueur, il se produit un sous-sel jaune-citron :

$$C^{24}Fe^{6}O^{24} + 6FeO + 6H^{2}O^{2},$$

formé de cubo-octaèdres microscopiques; il devient vert-olive à la dessiccation et perd son eau de cristallisation à 100 degrés.

Le *sel ferrique* est un précipité pulvérulent, de couleur isabelle, qu'on obtient avec l'acide mellique et l'azotate ferrique.

Le *sel de manganèse*, $C^{24}Mn^{6}O^{24} + 18H^{2}O^{2}$, se prépare en neutralisant à chaud l'acide mellique par le carbonate de manganèse. C'est une poudre cristalline plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude; celle-ci, à l'ébullition, n'en prend que $\frac{1}{800}$.

Le *mellate d'argent*, $C^{24}Ag^{6}O^{24}$, préparé par double décomposition, est un précipité cristallin, pailleté, brillant, qui se présente sous le microscope en tables carrées, incolores, transparentes, dont les angles sont ordinairement tronqués. Il détone légèrement par la chaleur; chauffé avec de l'iode, après avoir été desséché à 100 degrés, il fournit de l'iodure d'argent et un sublimé blanc, cristallin, fort acide, très soluble dans l'eau.

Le *sel double d'argent et de potassium* a été obtenu par Wöhler en ajoutant de l'azotate d'argent dans un soluté de mellate de potassium, additionné d'acide azotique. Il se dépose, au bout de quelque temps, de petits prismes transparents, qui deviennent opaques à chaud, en perdant de l'eau, puis se boursouflent avec explosion à une température plus élevée, en laissant un résidu d'argent et de carbonate de potassium.

Suivant Karmrodt, l'oxyde de palladium, préparé en précipitant à l'ébullition le chlorure par le carbonate sodique, neutralise l'acide mellique; toutefois, la liqueur amenée en consistance sirupeuse n'abandonne pas de cristaux. En ajoutant de l'ammoniaque, il se fait un liquide incolore qui laisse déposer des prismes rhomboïdaux, souvent hémitropes, ayant pour formule :

$$(C^{12}Pd^{6}O^{24} + 12AzH^{3}) + 6H^{2}O^{2}.$$

L'*éther hexaméthylique*, $6C^{2}H^{2}(C^{24}H^{12}O^{24})$, en atomes :

$$C^{18}H^{18}O^{12} = C^{12}O^{12}(CH^{3})^{6},$$

a été préparé par Kraut en attaquant le sel neutre d'argent par l'iodure de méthyle. Il est en lamelles brillantes, fusibles à 187 degrés (Busse).

L'*éther éthylique*, $6C^{4}H^{4}(C^{24}H^{12}O^{24})$, est en cristaux fusibles à 70°,5-73 degrés (Krant, Busse).

L'*éther isoamylique*, $6C^{10}H^{10}(C^{24}H^{12}O^{24})$, est un liquide huileux.

Le *chlorure mellique*, $C^{24}Cl^{6}O^{12}$, a été préparé par Baeyer en faisant digérer

l'acide mellique avec le perchlorure de phosphore. Il cristallise dans l'éther et dans la benzine en prismes durs, brillants, fusibles à 190 degrés, sublimables vers 240 degrés (Claus, Poppe). Il est accompagné de plusieurs autres produits, peu solubles dans l'éther, notamment d'*oxychlorure* $C^{24}Cl^{2}O^{16}$.

BIBLIOGRAPHIE

DE L'ACIDE MELLIQUE.

Baeyer. — Recherches sur l'acide mellique. *Soc. chim.*, VIII, 56; XII, 173; XIII, 540; XV, 267; XX, 181.

Bartoli et Papasogli. — Électrolyse des acides dilués et des alcalis avec des électrodes de charbon. *Soc. chim.*, XXXIX, 283; XLI, 415, 507.

— Action des hypochlorites alcalins sur le carbone. *Soc. chim.*, XLVII, 595.

Berthelot. — Neutralisation des acides aromatiques. *Ann. chim. et phys.* [6], VII, 193.

Bunge. — Électrolyse de l'acide mellique. *Journ. der russ. chem. Gesell.*, XII, 421.

Claus et Poppe. — Recherches sur l'acide mellique et les mellates. *Soc. chim.*, XXVIII, 390.

Erdmann et Marchand. — Sur les mellates. *Journ. f. prakt. Chemie*, XLIII, 129.

Friedel et Crafts. — Oxydation de l'hexaméthylbenzine. *Ann. chim. et phys.*, I, 470 (1884).

Grabowski. — Combinaison de l'acide mellique avec le phénol. *Deuts. chem. Gesell.*, 1065 (1873).

Karmrodt. — Recherches sur les mellates. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXI, 164.

Klaproth. — Acide du mellite. *Allgem. Journ. der Ch. v. Scherer*, III, 461 (1799); *Beiträge*, III, 114.

Kolbe. — Sur la constitution de l'acide mellique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXV, 201.

Liebig et Wöhler. — Sur l'acide mellique. *Poggend Ann.*, XVIII, 161.

Liebig et Pelouze. — Acide mellique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XIX, 252.

Muller (Hugo). — Acide mellique (Kékulé, *Lehrbuch*, II, 405).

Schultze. — Transformation du carbone en acide mellique. *Soc. chim.*, XVI, 291.

Schwartz. — Recherches sur l'acide mellique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVI, 46.

Vauquelin. — Analyse de la pierre de miel ou *mellite*. *Annales de chimie*, XXXVI, 263 (an. IX).

Weltzien. — Contribution à l'histoire de l'acide mellique et de ses dérivés. *Rép. de chimie pure*, V, 180 (1863).

Wöhler. — Recherches sur l'acide mellique. *Poggend. Ann.*, VII, 325; LII, 600; *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXVII, 263.

EDME BOURGOIN.

ADDITIONS

Acide durène-carbonique.

Équiv... $C^{22}H^{14}O^{4}$.
Atom... $C^{11}H^{14}O^{2} = C^{6}H(CH^{3})^{4}.CO^{2}H$.

Cet acide, dont on ne connaissait jusqu'ici que le nitrile (voy. p. 818), a été préparé par Jacobsen en faisant réagir le phosgène sur le durène, en présence du chlorure d'aluminium.

Il cristallise en prismes ou en feuillets, fusibles à 179 degrés. Il se dissout fort peu dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante ; il distille sans décomposition et se volatilise aisément dans la vapeur d'eau.

L'acide sulfurique concentré ne donne lieu, à froid, qu'à un faible dégagement d'acide carbonique, et il ne paraît pas se former, comme pour les dérivés pentaméthylés, d'homologues inférieur ou supérieur, car on ne trouve dans les produits de la réaction ni l'acide pentaméthylbenzoïque, ni l'acide triméthylbenzoïque.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont peu solubles dans l'eau.

Le *nitrile*, $C^{22}H^{13}Az$, en atomes :

$$C^{11}H^{13}Az = C^{6}H(CH^{3})^{4}.CAz,$$

s'obtient en soumettant à la distillation sèche un mélange d'acide et de rhodanure de plomb. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 76-77 degrés.

L'*éther méthylique*, $C^{2}H^{2}(C^{22}H^{14}O^{4})$, en atomes :

$$C^{6}H(CH^{3})^{4}.CO^{2}CH^{3},$$

cristallise dans l'alcool en feuillets fusibles à 59 degrés, bouillant sans décomposition à 268-269 degrés.

Acide pentaméthylbenzoïque.

Équiv... $C^{24}H^{16}O^{4}$
Atom... $C^{12}H^{16}O^{2}$.

Le nitrile de l'acide pentaméthylbenzoïque est tellement stable, qu'il n'a pu être saponifié par Hoffmann. On n'arrive pas à un meilleur résultat, suivant

Jacobsen, lorsqu'on oxyde l'hexaméthylbenzine par l'acide nitrique étendu, car on n'obtient que l'acide préhnitène-dicarbonique, $C^{24}H^{14}O^8$, en aiguilles fusibles à 249 degrés; même résultat négatif avec l'*alcool mellithylique*, $C^{24}H^{18}O^2$; avec le méthyl-pentaméthyl-phényl-acétone, l'acide pentaméthyl-phényl-glyoxylique, $C^{26}H^{18}O^2$; en attaquant la pentaméthylbenzine par le chlorure d'urée et le chlorure d'aluminium, ou en faisant réagir l'amalgame de sodium sur un mélange de bromopentaméthylbenzine et d'éther chloroformique. Cette dernière réaction fournit un éther de l'acide cherché, qu'il n'est pas possible de saponifier, même après une ébullition de plusieurs heures avec la potasse alcoolique. On arrive au but en faisant réagir le phosgène sur la pentaméthylbenzine, en présence du chlorure d'aluminium.

L'*acide pentaméthylbenzoïque* :

$$C^{24}H^{16}O^4 = C^{14}H(C^2H^3)^5O^4,$$

en atomes :

$$C^{12}H^{16}O^2 = C^6(CH^3)^5.CO^2H,$$

se dissout à peine dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool. Il cristallise en prismes ou en feuillets, fusibles à 210°,5, passant à la distillation sans altération; il se volatilise dans la vapeur d'eau. L'acide sulfurique concentré et froid l'attaque lentement avec dégagement d'acide carbonique et formation de pentaméthylbenzine, qui est transformée en hexaméthylbenzine et préhnitène; avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique, le dégagement gazeux est plus rapide et il se forme du dinitropréhnitène, accompagné des produits de décomposition de l'hexaméthylbenzine.

Les *sels de calcium* et *de baryum* sont peu solubles.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^{24}H^{16}O^4)$, en atomes :

$$C^6(CH^3)^5.CO^2CH^3,$$

se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution méthylique de l'acide libre. Il cristallise en feuillets fusibles à 67°,5; il distille à 299-300 degrés.

L'*amide*, $C^{24}H^{15}(AzH^2)O^4$, cristallise en feuillets rhombiques, fusibles à 206 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau froide et fort peu soluble dans l'eau chaude (Jacobsen).

TABLE DES MATIÈRES

ACIDES ORGANIQUES A FONCTION SIMPLE

CHAPITRE PREMIER

DEUXIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

(ACIDES NON SATURÉS)

I

ACIDE ACRYLIQUE.

II

ACIDES CROTONIQUES.

III

ACIDES $C^{10}H^8O^4$.

IV

ACIDES $C^{12}H^{10}O^4$.

V

ACIDES $C^{14}H^{12}O^4$.

VI

ACIDES $C^{16}H^{14}O^4$.

VII

ACIDES $C^{18}H^{16}O^{4}$.

VIII

ACIDES $C^{20}H^{18}O^{4}$.

IX

ACIDES $C^{22}H^{20}O^{4}$.

X

ACIDES $C^{24}H^{22}O^{4}$, $C^{26}H^{24}O^{4}$ et $C^{30}H^{28}O^{4}$.

XI

ACIDES $C^{32}H^{30}O^{4}$.

XII

XIII

ACIDES $C^{38}H^{36}O^4$ et $C^{44}H^{42}O^4$.

CHAPITRE II

TROISIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

I

ACIDE PROPARGYLIQUE.

II

ACIDE TÉTROLIQUE.

III

ACIDES $C^{10}H^6O^4$.

IV

ACIDES $C^{12}H^8O^4$.

V

ACIDES $C^{14}H^{10}O^4$.

VI

ACIDES $C^{16}H^{12}O^4$.

VII

ACIDES $C^{18}H^{14}O^4$.

VIII

ACIDES $C^{20}H^{16}O^4$.

IX

ACIDES $C^{22}H^{18}O^4$.

X

ACIDES $C^{28}H^{24}O^8$.

XI

ACIDES $C^{30}H^{26}O^4$.

XII

ACIDES $C^{32}H^{28}O^4$.

XIII

ACIDES $C^{34}H^{30}O^4$.

XIV

ACIDES $C^{36}H^{32}O^4$.

XV

ACIDES $C^{44}H^{40}O^4$.

CHAPITRE III

QUATRIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-6}O^4$.

I

ACIDE TÉRÉBENTHILIQUE.

II

ACIDE TRIÉTHÉNYLE-BUTYRIQUE.

III

ACIDE TRIÉTHÉNYLÉTHYLISOPROPYLACÉTIQUE

IV
ACIDE LINOLÉIQUE.

CHAPITRE IV

CINQUIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

(ACIDES AROMATIQUES)

I
ACIDE BENZOIQUE.

II

ACIDES $C^{16}H^{8}O^{4}$.

III

ACIDES $C^{18}H^{10}O^{4}$.

IV

ACIDES $C^{20}H^{12}O^4$.

V

ACIDES $C^{22}H^{14}O^4$.

VI

ACIDES $C^{24}H^{16}O^4$.

VII

ACIDES $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

CHAPITRE V

SIXIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-10}O^4$.

I

ACIDES $C^{18}H^{8}O^{4}$.

II

ACIDES $C^{20}H^{10}O^{4}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-10}O^4$ A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

CHAPITRE VI

SEPTIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-12}O^4$.

I

ACIDES $C^{18}H^6O^4$.

II

ACIDES $C^{20}H^8O^4$.

III

ACIDES $C^{22}H^{10}O^4$.

IV

ACIDES $C^{24}H^{12}O^4$.

V

ACIDES $C^{26}H^{14}O^4$.

CHAPITRE VII

HUITIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-14}O^4$.

I

ACIDES $C^{22}H^8O^4$.

II

ACIDES $C^{24}H^{10}O^4$.

III

ACIDES $C^{30}H^{16}O^{4}$.

CHAPITRE VIII

NEUVIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-16}O^{4}$.

I

ACIDES $C^{26}H^{10}O^{4}$.

II

ACIDES $C^{28}H^{12}O^{4}$.

III

ACIDES $C^{30}H^{14}O^{4}$.

IV

ACIDES $C^{32}H^{16}O^{4}$.

V

ACIDES $C^{34}H^{18}O^{4}$.

VI

ACIDES $C^{36}H^{20}O^{4}$.

VII

ACIDES $C^{38}H^{22}O^{4}$.

VIII

ACIDES $C^{46}H^{30}O^{4}$.

CHAPITRE IX

DIXIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-18}O^{4}$.

I

ACIDES $C^{28}H^{10}O^{4}$.

II

ACIDES $C^{30}H^{12}O^{4}$.

III

ACIDES $C^{32}H^{14}O^{4}$.

IV

ACIDES $C^{34}H^{16}O^{4}$.

V

VI

ACIDES $C^{38}H^{20}O^{4}$.

VII

ACIDES $C^{40}H^{22}O^{4}$.

VIII

ACIDES $C^{44}H^{26}O^{4}$.

IX

ACIDES $C^{48}H^{30}O^{4}$.

CHAPITRE X

ACIDES AROMATIQUES PAUVRES EN HYDROGÈNE
11e, 12e, 13e, 14e FAMILLES.

I
ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^4$.

II
ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^4$.

III
ACIDES $C^{2n}H^{2n-24}O^4$.

IV
ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^4$.

ACIDES BIBASIQUES A FONCTION SIMPLE

CHAPITRE PREMIER

PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-2}O^8$.

(SÉRIE OXALIQUE)

I
ACIDE OXALIQUE.

II
ACIDE MALONIQUE.

III
ACIDES $C^8H^6O^8$.

IV

ACIDES $C^{10}H^8O^8$.

V

ACIDES $C^{12}H^{10}O^{8}$.

VI

ACIDES $C^{14}H^{12}O^{8}$.

VII

ACIDES $C^{16}H^{14}O^{8}$.

VIII

ACIDES $C^{18}H^{16}O^8$.

IX

X

ACIDES BIBASIQUES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

CHAPITRE II

DEUXIÈME FAMILLE: $C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

I

ACIDES $C^8H^4O^8$.

II

ACIDES $C^{10}H^6O^8$.

III

ACIDES $C^{12}H^{8}O^{12}$.

IV

ACIDES $C^{14}H^{10}O^8$.

V

ACIDES $C^{16}H^{12}O^8$.

VI

ACIDES $C^{20}H^{16}O^8$.

VII

ACIDE OXYCAMPHOCARBONIQUE.

CHAPITRE III

TROISIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-6}O^8$.

I

ACIDE ACÉTYLENDICARBONIQUE.

II

ACIDES $C^{10}H^4O^8$.

III

ACIDE MUCONIQUE.

IV

ACIDES $C^{14}H^{8}O^{8}$.

V

ACIDES $C^{16}H^{10}O^{8}$.

CHAPITRE IV

QUATRIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$.

ACIDE DIHYDROPHTALIQUE.

(Voy. *Acide phtalique*).

CINQUIÈME FAMILLE: $C^{2n}H^{2n-10}O^{8}$.

I

ACIDE DIACÉTYLENDICARBONIQUE.

II

ACIDES $C^{16}H^{6}O^{8}$.

III

ACIDE $C^{18}H^{8}O^{8}$.

IV

ACIDES $C^{20}H^{10}O^{8}$.

V

ACIDES $C^{22}H^{12}O^{8}$.

VI

ACIDES $C^{24}H^{14}O^{8}$.

VII

ACIDES $C^{26}H^{16}O^{8}$.

VIII

ACIDES $C^{44}H^{34}O^{8}$.

IX

ACIDES $C^{48}H^{38}O^{8}$.

CHAPITRE V

SIXIÈME ET SEPTIÈME FAMILLES : ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{8}$ ET $C^{2n}H^{2n-14}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{18}H^{6}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{20}H^{8}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{22}H^{10}O^{8}$.

IV

ACIDES $C^{24}H^{12}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{24}H^{10-14}O^{8}$.

III

ACIDES $C^{26}H^{12}O^{8}$.

. . . .

IV

ACIDE GAIARÉTIQUE.

CHAPITRE VI

HUITIÈME ET NEUVIÈME FAMILLES : ACIDES $C^{2n}H^{2n-16}O^{8}$ ET $C^{2n}H^{2n-18}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{24}H^{8}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-18}O^{8}$.

CHAPITRE VII

DIXIÈME ET ONZIÈME FAMILLES. ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{8}$ ET $C^{2n}H^{2n-22}O^{8}$.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{8}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-22}O^8$.

CHAPITRE VIII

ACIDES BIBASIQUES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-26}O^8$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-28}O^8$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-32}O^8$.

ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE

CHAPITRE PREMIER

(SÉRIE GRASSE)

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-4}O^{12}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^{12}$.

CHAPITRE II

ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE.

(SÉRIE AROMATIQUE)

I

ACIDES $C^{2n}H^{2n-12}O^{12}$.

II

ACIDES $C^{2n}H^{2n-20}O^{12}$.

III

ACIDES $C^{2n}H^{2n-36}O^{12}$.

CHAPITRE III

ACIDES POLYBASIQUES A FONCTION SIMPLE ET RICHES EN OXYGÈNE

I

ACIDES TÉTRABASIQUES

II

ACIDES PENTABASIQUES.

III

ACIDES HEXABASIQUES.

Additions.



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

19974. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.